

Sami Loukkaanhuhta

MAANALAISTEN TYÖKONEIDEN PALO- TURVALLISUUS

akku- ja dieselkäyttöisten erot palotilanteessa

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Diplomityö
Maaliskuu 2020

TIIVISTELMÄ

Sami Loukkaanhuhta: Maanalaisten työkoneiden paloturvallisuus

Diplomityö

Tampereen yliopisto

Materiaalitekniikka

Maaliskuu 2020

Tämän työn tarkoituksena oli vertailla akkukäyttöisten ja polttomoottorikäyttöisten työkoneiden paloturvallisuutta. Tutkimus tehtiin kirjallisuustyönä, koska täysimittaisten polttokokeiden teettäminen olisi kustannuksiltaan ollut liian kallista. Työssä selvitettiin akkujen palotehoa, palokuormaa sekä palamisessa syntyviä haitallisia yhdisteitä. Näitä tuloksia verrattiin polttomoottorikäyttöisen koneen niihin palaviin aineisiin, joita akkukäyttöisessä koneessa ei ole. Työssä myös suhteutettiin akkujen palokuorma suhteessa koneen muihin palaviin aineisiin ja kappaleisiin. Tutkimuksessa hyödynnettiin akkujen polttokoetulosten lisäksi henkilöautoille ja sähköautoille tehtyjä polttokoetuloksia, koska vastaaville työkoneille ei löydy raportoituja polttokoetuloksia. Tutkimuksen haasteeksi muodostui vähäisten tutkimustulosten määrä, joka koskee varsinkin työkoneille tehtyjä polttokokeita.

Palokuormien vertailussa on hyödynnetty tieteellistä tutkimusta, jossa maanalaisen työkoneen palokuorma on inventoitu. Tämän tutkimuksen tuloksia on verrattu tämän työn keskiössä olevan työkoneen laskennalliseen palokuormaan. Tulokset vastaavat toisiaan. Palokuormien vertailu on tehty vertaamalla niitä aineita ja materiaaleja, joiden määrät eroavat eri koneissa voimanlähteistä riippuen. Lisäksi akkujen palokuormaa on verrattu muuhun koneen palokuormaan, kuten renkaihin. Verrattuna akkujen palokuorma on koko koneen palokuormasta alle 3 %. Palokuorman osalta tutkimus osoitti, että akkukäyttöisen koneen palokuorma on pienempi kuin polttomoottorikäyttöisen koneen. Tulosta tukee myös henkilöautoille tehtyjen täysimittaisten polttokokeiden tulokset.

Akun lataustaso vaikuttaa palotehoon. Suurilla latausasteilla paloteho on korkeampi kuin alhaisempien lataustasojen. 75 % latausasteisen akun paloteho on puolet pienempi kuin täyteen ladatun akun. Kennojen lukumäärällä on todettu olevan merkitystä kokonaispalotehoon kun tulokset ovat suhteutettu yhtä kennoa kohden.

Akkujen palaessa vapautuu fluorivetyä, joka on todettu olevan ihmiselle vaarallista. Fluorivedyn lähteenä akuissa on elektrolyytti. Tutkimustulosten perusteella fluorivetyä syntyy myös muovien, renkaiden sekä sähkökaapeleiden palaessa. Muovien, renkaiden ja kaapeleiden palaessa syntyy myös muita vaarallisia palamistuotteita, jotka ylittävät ihmiselle vaarallisen pitoisuuksien raja-arvot. Yksistään akuista vapautuvan fluorivedyn tarkastelun lisäksi on huomioitava muutkin palossa vapautuvat palamistuotteet.

Henkilöiden turvallisuus on aina vaarassa tulipalotilanteessa kun palo tapahtuu suljetussa tilassa. Voimanlähteellä ei ole merkitystä, koska kumman tahansa voimanlähteen ollessa kyseessä, syntyy ihmiselle vaarallisia palamistuotteita, kuten fluorivetyä. Fluorivedyn vaarallisuuden arviointi on haastavaa, koska fluorivedyn vapautumiseen vaikuttavia tekijöitä ei etukäteen tiedetä. Näitä ovat palon eteneminen viereisiin kennoihin, kennojen varaustaso, samaan aikaan palavien kennojen lukumäärä sekä ympäröivän ilman kosteus. Palomiesten turvallisuuden osalta fluorivedyn imeytymistä ihon kautta ei tunneta hyvin. Tämän osalta tarvittaisiin lisää tutkimuksia. Tämä riski tiedostamalla ja siihen

varautumalla ei akkukäyttöistä konetta voida pitää vaarallisempana kuin polttomoottori-käyttöistä työkalujen paloturvallisuutta arvioitaessa.

Avainsanat: palokuorma, akkukäyttöinen, sähkökäyttöinen, maanalainen

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Sami Loukkaanhuhta: Fire safety of underground heavy vehicles

Master thesis

Tampere University

Materials science

March 2020

The purpose of this work was to compare the fire safety of battery-operated and combustion engine-operated work machines. The study was conducted as literature work. In the work the fire effect of batteries, fire load and harmful compounds which are created in the burning were clarified. These results were compared with those burning materials of the combustion engine-operated machine which in a electricity-operated machine are not found. In the work the fire load of batteries also was proportioned in relation to other burning materials and parts of the machine. Burning test that in addition to the study of batteries had been made to the cars and to the electric cars were utilised in the study because to similar work machines burning tests have not been carried out. The challenge of the study the number of the minor research results which applies particularly to the burning tests that have been made to the work machines. On the basis of the results the electricity-operated work machine is smaller in fire load and in its fire effect than a similar combustion engine-operated machine. More harmful compounds which are created in the fire consist of a electricity-operated one. It also takes a longer time to put out the fire of the batteries of the electrical machine and more water is needed for the turning off.

The comparison of fire loads has been based on scientific research, where the fire load of an underground work machine has been inventoried. The results of this study have been compared with the computational fire load of the machine at the center of this work. The results are similar. The comparison of fire loads is made by comparing liquids and materials that vary in volume depending on the power source. In addition, the fire load of the batteries has been compared to other fire loads of the machine, such as tires. In comparison, the fire load of the batteries is less than 3% of the fire load of the whole machine. With regard to the fire load, the investigation showed that the electric load of an electric machine is lower than that of an internal combustion engine. The result is also supported by the results of full-scale combustion tests on passenger cars.

The battery charge level affects the heat release rate. At high charge levels, the fire power is higher than at lower charge levels. A 75% charged battery has half the fire power of a fully charged battery. The number of cells has been found to play a role in the total fire power when the results are proportional to one cell.

When the batteries burn, they release hydrogen fluoride, which has been found to be hazardous to humans. The source of hydrogen fluoride in the batteries is an electrolyte. According to research results, hydrogen fluoride is also formed when plastics, tires and electric cables burn. The burning of plastics, tires and cables also produces other hazardous combustion products that exceed the human exposure limit values. In addition to the consideration of hydrogen fluoride released from batteries alone, other combustion products released by fire must be considered.

There is always a danger to the safety of persons in the event of a fire in a confined space. The power source is irrelevant because either power source produces dangerous

combustion products, such as hydrogen fluoride. Assessing the hazardousness of hydrogen fluoride is challenging because the factors that influence the release of hydrogen fluoride are not known in advance. These include fire propagation to adjacent cells, the charge level of the cells, the number of cells burning at the same time, and the humidity of the surrounding air. For the safety of firefighters, the absorption of hydrogen fluoride through the skin is not well known. More research would be needed in this regard. Knowing this risk and being aware of it, an electric machine cannot be considered more dangerous than an internal combustion engine.

Keywords: fire load, battery-operated, electric working machine, underground

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on tehty Sandvik Mining and Rock Technology Oy:lle. Haluan erityisesti kiittää Sandvik Mining and Rock Technology Oy:n Mikko Valteeta ja Tiina Ärrälää hyvin selkeästi rajatusta, jokseenkin haastavasta, mutta sitäkin mielenkiintoisemmasta aiheesta. Kiitokset myös rakkaalle perheelleni. Kiitos vaimolle, joka on jaksanut pyörittää perheen arkea ja antanut minulle mahdollisuuden keskittyä työn tekemiseen. Kiitokset myös lapsilleni, jotka ovat jaksaneet odottaa tämän työn valmistumista. Lisäksi haluan kiittää Tampereen Yliopiston professoreita Minnamari Vippolaa sekä Jouni Kivistö-Rahnamaa työn ohjauksesta.

Espoossa 11.3.2020

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
1.1 Tutkimuksen tausta	2
1.2 Tavoitteet ja rajaukset	3
1.3 Diplomityön rakenne	3
1.4 Työn toteutus	4
2. PALAMINEN	6
2.1 Paloteho	7
2.2 Lämpömäärä eli palokuorma	8
3. DIESELMOOTTORIT	10
4. AKKUKÄYTTÖISEN TYÖKONEEN VOIMANLÄHTEEN OSAT JA TOIMINTA	11
4.1 Akut energianlähteenä	12
4.2 Lämpökarkaaminen eli thermal runaway litiumkennossa	15
4.3 Akkujen rakenteelliset suojausmenetelmät vikaantumista vastaan	17
4.4 Akkujen palon ja räjähtämisen estävä rakenne	18
4.5 Akkujen ikääntymisen vaikutus turvallisuuteen	19
5. MITÄ EROA ON KONEIDEN PALOTEHOSSA JA LÄMMÖNTUOTOSSA	20
5.1 Henkilöautojen palokokeet ja tulokset	20
5.2 Dieselmotorien palavien aineiden palokuormat	26
5.3 Palokuormien vertailu keskenään ja muihin osiin	27
6. PALAMISTUOTTEIDEN EROT ERI VOIMANLÄHTEILLÄ	29
6.1 Akkujen palamistuotteet	29
6.2 Dieselmotorien palamistuotteet	35
6.3 Palamistuotteet ja niiden vaarallisuus	38
6.3.1 Fluorivety	39
6.3.2 Vetycyanidi HCN	40
7. HENKILÖTURVALLISUUS PALOTILANTEESSA	42
7.1 Sammutusaineet ja menetelmät	42
7.2 Kuljettajan toiminta	43
7.3 Sammuttajien toiminta	44
7.4 Turvalliseksi toteaminen	46
7.5 Jatkokäsittely	46
7.6 Varautuminen akkupaloon	47
8. JOHTOPÄÄTELMÄT	48

9.LÄHDELUETTELO	52
-----------------------	----

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Ah	ampeeeritunti
CO ₂	hiilidioksidi
g/s	grammaa/sekunti
GJ	gigajoule
HBr	vetybromi
HCl	vetykloridi
HCN	vetysyanidi
HF	fluorivety
kWh	kilowattitunti
LCO	litiumkobolttioksidiakku
LFP	litiumrautafosfaattiakku
LiFSI	litium-bis (fluorisulfonyyli) imidin
LiPF ₆	litiumhexafluorofostaatti
LMO	litiummangaanioksidi
LTO	litiumtitaanioksidi
MJ	megajoule
MJ/kg	megajoulea/kg
MW	megawatti
NCA	litiumnikkelimangaanikobalttioksidi
NiCd	nikkelikadmium
NiMH	nikkelimetallihybridi
NMC	litium nikkeli mangaani koboltti
NO _x	typen oksidit
O ₂	happi
POF ₃	fosforyylifluoridi
ppm	parts per million
SO ₂	rikkidioksidi
TR	thermal runaway eli lämpökarkaaminen
AEGL	acute exposure guideline levels
OVA	onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet
NFPA	national fire protection association

.

1. JOHDANTO

Akut voimanlähteenä tulevat korvaamaan perinteiset fossiilisella polttoaineella toimivat koneet ja -kulkuneuvot. Myös työkoneissa akut energialähteenä ovat tekemässä tuloaan. Tässä vaiheessa voidaan ainakin näin todeta huomioiden ympäristövaikutukset ja sen, ettei korvaavia polttoaineita ole kehitteillä eikä kehitys ainakaan ole niin pitkällä, että niistä olisi jo maailmanlaajuisesti uutisoitu. On myös olemassa useampia arvioita öljyn riittävydestä, jonka mukaan tunnetut öljyvarannot riittäisivät noin 40 vuodeksi.

Akkujen käytön lisääntyminen ajoneuvojen energialähteinä ja niiden tulipalot antavat aiheutta keskittyä ja parantaa akkujen turvallisuutta. Jokin kone tai ajoneuvo, oli voimanlähteenä polttomoottori tai sähkömoottori, tulee jossain elinkaarensa vaiheessa syttymään palamaan. Polttomoottoriautoja valmistetaan miljoonia, jolloin on väistämätöntä, että palamiselta ei voida kaikkien koneiden elinkaaren aikana välttää. Tämän tutkimuksen lähtökohtana on se, mitä tapahtuu akkukäyttöisen koneen syttyessä palamaan eikä niinkään se, miten tai milloin se syttyy. Tässä diplomityössä ei oteta kantaa todennäköisyyksiin vaan ainoastaan siihen, mitä tapahtuu koneen syttyessä.

Tässä työssä vertaillaan polttomoottoritoimisten ja akkutoimisten koneiden paloturvallisuutta maanalaisessa ympäristössä. Keskeisimmät tutkimuskysymykset ovat:

- miten eri voimanlähteillä toimivien koneiden palokuormat eroavat toisistaan,
- miten akkukoneiden ja polttomoottorikoneiden palamistuotteet eroavat toisistaan ja
- mitä erityistä on akkutoimisten koneiden palamisessa huomioitava työntekijöiden ja sammutusmiesten turvallisuuden suhteen.

Nämä keskeiset kysymysten vastaukset auttavat vastaamaan kysymykseen, miten akkukäyttöisen työkoneen palaminen eroaa dieselkoneen palamisesta. Työn tutkimuskysymykset ovat määritelty palamisen näkökulmasta, jotka omalta osaltaan vastaavat siihen, miten polttomoottoreiden korvaaminen sähkömoottoreilla vaikuttaa turvallisuuteen.

1.1 Tutkimuksen tausta

Tämän tutkimuksen lähtökohtana oli kirjallisuuden sekä tieteellisten tutkimusten avulla selvittää, mitä akkukäyttöisissä voimanlähteissä tapahtuu niiden palaessa. Selvittävänä oli myös se, kuinka paljon akkukäyttöisissä voimanlähteissä on palokuormaa ja mitä myrkyllisiä kaasuja niistä vapautuu. Vertaamista ei toteuteta koko koneen palokuormaan tai palotehoon, koska suurelta osin koneet ovat täysin identtisiä lukuun ottamatta niiden voimanlähteitä. Työssä selvitetään kirjallisten lähteiden avulla akkujen palokuorma, mahdollisesti arvioidaan kokonaispalotehoa ja niitä tuloksia verrataan dieselkäyttöisen koneen palaviin nesteisiin sekä palaviin materiaaleihin. Akkujen palokuormaa ja palamistuotteiden määrää suhteutetaan myös koneen muihin kappaleisiin, kuten renkaisiin.

akkukäyttöisissä koneissa on olemassa jo tiettyjä suoja mekanismeja, jotka estävät akkuja syttymästä palamaan tai räjähtämään. Akkujen valmistamista ohjaa useat eri standardit ja säädökset, kuten myös niiden kuljetustakin.

Tämän tutkimuksen lähtökohtana voidaan pitää ihmisten yleistä olettamusta akkujen turvallisuudesta. Esimerkkinä kuva 1, jossa on esitetty kuvia kahden eri uutismedian otsikoinnista samasta onnettomuudesta. Otsikot herättävät mielikuvan akkujen turvallisuudesta ja monelle lukijalle otsikko onkin se, mitä jää mieleen. Mitä akussa sitten oikeasti tapahtuu sen vioittuessa, on asia, joka tässä tutkimuksessa tuodaan esiin.



Kuva 1: Eri iltapäivälehtien otsikointi samasta tapahtumasta.

1.2 Tavoitteet ja rajaukset

Tämän tutkimuksen tavoitteena on tehdä kirjallinen raportti siitä, mitä seuraa, kun akku-käyttöinen työkonne syttyy kaivoksessa palamaan. Kaivosympäristö on siinä mielessä erilainen, koska siellä ilmatila on rajallinen. Tämä seikka huomioidaan palamistuotteiden osalta, koska kaivosympäristössä ne eivät pääse nousemaan ylös sekoittuen ilman kanssa, vaan kulkeutuvat tunnelin suuntaisesti rajatussa tilassa. Miten sitten palaminen eroaa koneesta, jonka voimanlähteenä on dieselkone? Akkuja on tutkittu paljon ja niitä tutkitaan koko ajan enemmän. Se mitä vähemmän on tutkittu, on niiden palaminen maan-alaisessa ympäristössä. Tutkimus on rajattu siten, että siinä keskitytään kolmeen keskeisimpään kysymykseen eli palokuorman määrään, palamistuotteisiin ja niiden merkitykseen kaivoksessa työskentelevien sekä paloa sammuttavien henkilöiden turvallisuuteen.

Näihin kysymyksiin vastattua voidaan tehdä tietyn suuntaiset johtopäätökset siitä, onko palamistapahtumalla eroa riippuen koneen voimanlähteestä. Tutkimus on rajattu tarkoin keskeisten tutkimuskysymysten valossa. Rajausta on tehty harkiten, ja rajauksen ansiosta saadaan vastaus kysymykseen, onko akkukäyttöisten työkonneiden palo vaarallisempi kuin dieselkäyttöisten työkonneiden.

1.3 Diplomityön rakenne

Koska tutkimuksen keskeisimpänä asiana on palaminen, on luonnollista käydä ensimmäisenä läpi, mitä palaminen on ja mitä palamisessa tapahtuu. Akkujen palaminen saa alkunsa sähkökemiallisesta reaktiosta, joten sitä käsitellään erikseen. Seuraavat pääotsikot syventyvät keskeisiin tutkimuskysymyksiin, joiden alaotsikkotasolla esitetään niihin liittyvät kirjallisen tutkimuksen osiot. Pääotsikoissa esitellään:

- dieselmoottorien toiminta ja yleisimmät syttymissytyt
- akkukäyttöiset moottorit, niiden toiminta, vikaantuminen ja suojaukset
- edellä olevien voimanlähteiden erot palotehossa ja lämmöntuotossa
- voimanlähteiden palamistuotteiden erot
- sekä käyttäjien ja sammuttajien turvallisuuteen vaikuttavat tekijät

1.4 Työn toteutus

Tämä työ on tehty kirjallisuustutkielmana, jossa on tutkittu tieteellistä kirjallisuutta ja tutkimusraportteja. Kirjallisuuden lähteinä on hyödynnetty seuraavia Tampereen Yliopiston tietokantoja: Andor, Sciencedirect (Elsevier), SpringerLink sekä Applied Science & Technology Source (Ebsco). Lisäksi on tutkittu muita internetistä löydettyjä julkaisuja.

Tutkimuksessani on tarkasteltu tieteellisistä tutkimuksista ja kirjallisuudesta löydettyjen viittausten lähteitä. Hakusanoina ovat olleet seuraavat sanat ja niiden yhdistelmiä: Lithium-ion, LiB, secondary battery, toxicity, combustion, HRR, thermal runaway, abuse tes ja electrolyte. Osaa hakuyhdistelmiä on jouduttu tarkentamaan suuren tulosjoukon vuoksi. Tarkennuksissa on voitu käyttää joko vuosilukua tai tietyn yksittäisen asian löytämistä, kuten esimerkiksi LiFSI, LiFePO₄, HCl tai HF. Lähteissä on pyritty käyttämään eniten viitattuja ja uusimpia lähteitä, joita hakutulokset ovat antaneet.

Palokuormien määrien vertailuun ei löydy täysimittaisia palokokeita, joita olisi tehty työ-koneille. Sen sijaan henkilöautoille tehdyistä täyden mittakaavan palokokeista on julkaisu (Lecocq, et al., 2012), jota on hyödynnetty tässä. Henkilöautot eivät ole tämän työn aiheena, mutta vertailun taustalla on kahden vastaavan ajoneuvon täysimittainen polttokoe, joiden eroina on ainoastaan voimanlähde. Julkaisun perusteella sähkökäyttöisen ajoneuvon palokuorma on pienempi kuin perinteisen polttomoottorikäyttöisen ajoneuvon. Palokuormien vertailussa on hyödynnetty myös eri akkutyyppeiden palotehoja (Sturk, et al., 2015) (Larsson, et al., 2014), joita on tutkittu. Näiden tutkimusten pohjalta on saatu extrapolation avulla arvio suurempien akkupakettien palotehosta, jota on verrattu laskemalla koneen muiden palavien materiaalien palokuorma. Laskennan tuloksia on verrattu kaivoslaitteen palokuormaa määrittävän julkaisun (Hansen, 2015) tuloksiin. Tulokset vastaavat kirjallisuuslähdettä. Akkujen arvioitu palokuormaa on noin 4,3 % suhteutettuna pelkästään renkaiden palokuormaan.

Akkujen palamistuotteissa on keskitytty akkujen elektrolyyttiin. Elektrolyytti on julkaisuissa (Eshetu, et al., 2014) (Lecocq, et al., 2016) todettu olevan kennojen heikoin lenkki. Elektrolyytistä vapautuvista myrkyllisistä kaasuista fluorivedyn (HF) haitallisuus tunnetaan ja sen tiedetään olevan vaarallista. Yksiselitteistä vastausta tutkimuskysymykseen ei löydy. Vastauksen saamiseksi tulisi tietää työkoneissa käytettyjen materiaalien täydellinen kemiallinen koostumus, jotta niiden palamistuotteista voitaisiin saada varmuutta. HF on todettu akkupaloissa myrkylliseksi ja niiden vapautuva määrä ylittää AEGL 3 raja-arvot. Dieselin polttokoetta koskevan julkaisun (Andrews, et al., 2005) mukaan dieselistä vapautuu myös AEGL 3 raja-arvoja ylittäviä yhdisteitä. AEGL 3 on raja, joka aiheuttaa kuoleman tai uhkaavan terveyshaitan.

Työntekijöiden ja sammutusmiesten turvallisuutta ja toimintatapoja on arvioitu edellä saatujen tutkimustulosten pohjalta sekä julkaisuiden (Long, et al., 2013) (Niland, 2017) (Consolidated Edison and NYSERDA, 2017) mukaan. Osa menetelmistä sekä ohjeista on peräisin kirjoittajan 11 vuotisen pelastuslaitosuran virkavuosien tuomasta kokemuksesta.

2. PALAMINEN

Tässä luvussa käsitellään palamista, jonka tarkoitus on selventää, mitä palamisessa tapahtuu ja mihin palaminen perustuu. Lisäksi käsitellään lyhyesti palotehon käsitettä.

Palaminen on eksoterminen reaktio. Eksoterminen reaktio tuottaa energiaa, yleensä lämmön ja valon muodossa. Lämmön tuotto johtuu siitä, että hapen kaksoissidokset (O_2) ovat heikompia kuin yksöissidokset tai toiset kaksoissidokset. Energia vapautuu siinä vaiheessa, kun happi muodostaa vahvempia sidoksia muodostaen hiilidioksidia ja vettä. Toisin sanoen, palamiseen tarvitaan palavaa materiaalia sekä happea. (Helmenstine, 2019) Jotkin materiaalit syttyvät spontaanisti, kun ne tuodaan yhteen hapen kanssa. Useimmat materiaalit tarvitsevat kuitenkin kipinän tai muun ulkoisen syttymisenergian lähteen esimerkkinä takan tai saunapuiden sytyttäminen tulitikuilla. Palavan tulitikun lämpö hajottaa olemassa olevat kemikaalisidokset sellaiseen muotoon, että hiili, vety ja happiatomit voivat reagoida. Sytyttämisessä puun hiilivedyt yhdistyvät ilmassa olevan hapen kanssa muodostaen hiilidioksidia ja vesihöyryä vapauttaen energiaa valon ja lämmön muodossa. Palaminen vapauttaa huomattavasti enemmän energiaa, mitä tarvitaan sidosten rikkomiseen. Tämän johdosta puu jatkaa palamista, kunnes kaikki hiilivedyt ovat käytetty. Muut kuin hiilivedyt esiintyvät tuhkana. Märkä puu ei pala niin hyvin kuin kuiva, koska veden muuttuminen vesihöyryksi vaatii suuren osan energiasta, jolloin energiaa ei ole riittävästi ylläpitämään palamisreaktiota yllä. (Markgraf, 2018)

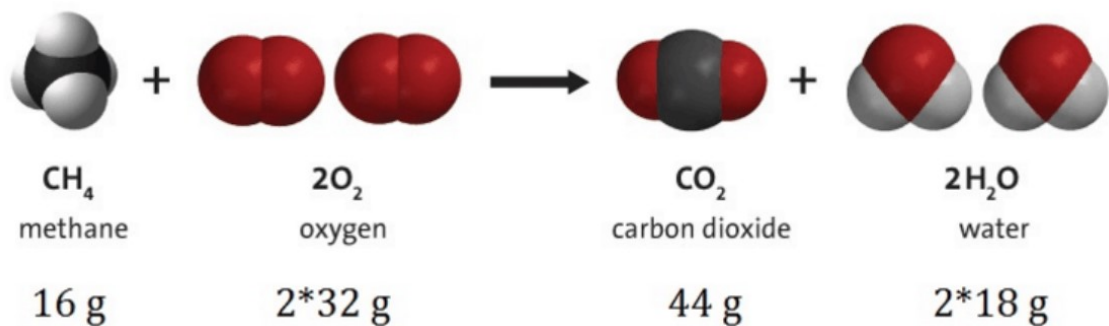
Palaminen voi olla joko täydellistä tai epätäydellistä. Täydelliseksi palamiseksi kutsutaan reaktiota, jossa lopputuotteina ovat vesi ja hiilidioksidi. Epätäydellisessä palamisessa ei yleensä ole riittävästi happea saatavilla. Toisaalta epätäydellinen palaminen tapahtuu, kun pyrolyysi tapahtuu ennen palamista. (Helmenstine, 2019)

Pyrolyysi on prosessi, jossa molekyylit hajoavat lämmön vaikutuksella pienemmiksi molekyyleiksi, missä happi ei pääse vaikuttamaan prosessiin. Pyrolyysi tapahtuu yleensä orgaanisissa eli hiilipohjaisissa materiaaleissa tai yhdisteissä, joissa niitä esiintyy. Myös epäorgaaniset aineet voivat palaa, kuten esimerkiksi magnesium ja natrium. Pyrolyysissä muodostuva kaasu on palamiskelpoista, joka sisältää enimmäkseen öljy-, kaasu- ja hiilimolekyylejä. (Sharuddin, et al., 2016)

Palaminen noudattaa aineen häviämättömyyden lakia. Aineen häviämättömyyden laki tarkoittaa, että massaa ei voida luoda eikä tuhota. Molekyyllitasolla massa ei vähene eikä se lisäännä, mutta se voi muuttaa muotoaan. Keskenään reagoivien aineiden massa on tismalleen sama mikä on reaktiossa tulleiden tuotteiden massa. Esimerkiksi jos poltetaan

300 kg puuta, siitä syntyy noin 10 kg tuhkaa ja muuta palamisjäänteitä. Loput 290 kg häviää savuna ilmaan. Osa siitä on vesihöyryä ja hiilidioksidia sekä muita yhdisteitä. Muut yhdisteet ovat savua, joka on palamiskelvotonta. Molekyyllitasolla massa muuttuu muotoaan, mutta massa ei muutu. (Nuclear power, 2017) Sama häviämättömyyden laki pätee muihinkin palaviin kappaleisiin. Kuvassa 2 on esitetty metaanin ja hapen yhtälö. Reagoivien ja niistä syntyvien tuotteiden massat ovat samat.

Jotta palamisreaktio voidaan paremmin ymmärtää, on hyvä esittää reaktio käyttäen esi-



Kuva 2: Metaanin ja hapen reaktio ja niiden tuotteet. (Nuclear power, 2017)

merkkinä kynttilän palamista. Kaikki vahat ovat pohjimmiltaan hiilivetyjä. Tämä tarkoittaa sitä, että kynttilän vahoissa on vety- ja hiiliatomeja. Kun kynttilän sydän sytytetään, liekin lämpö kuumentaa liekin alla olevaa vahaa. Lämmön vaikutuksesta kynttilästä alkaa vapautumaan palamiskelpoisia kaasuja. Tätä kutsutaan pyrolyysiksi. Lämpö alkaa hajottamaan kaasussa olevia hiilivetyjä vety- ja hiilimolekyyliksi. Nämä molekyylit "nousevat" liekkeihin ja reagoivat ympäröivän ilman happimolekyylien kanssa. Kun happi reagoi molekyylien kanssa, on reaktio nimeltään palaminen, joka havaitaan lämpönä ja valona. (National Candel Association, 2019)

2.1 Paloteho

Paloteho eli heat release rate (HRR) on yksi palamisen kriittisin mittasuure. Palon lämpötila ei ole läheskään niin kriittinen arvo palon suuruudesta tai leviämisestä, kuin paloteho. Lämpötila on merkittävä tekijä muun muassa kappaleen sulamisen tai syttymisen määrittämisessä. Paloteho kertoo nimensä mukaan palon tehosta. Palamisreaktiossa kappaleen suurin lämpötila pysyy vakiona, palavan aineen massasta riippumatta. Pienen paikallisen palon lämpötila voisi riittää sytyttämään viereisen esineen, mutta palotehon energia ei ole riittävän suuri sitä sytyttämään. Sen sijaan palotehoon palavan aineen massalla on merkitystä. Palotehon ja lämpötilan eroavaisuudet voidaan havainnollistaa

esimerkiksi kynttilöillä. Yhden palavan kynttilän mitattu lämpötila on 500...1400 celsiusasetetta ja paloteho on noin 80 W. Kymmenen kynttilän lämpötilaksi on mitattu sama 500...1400 celsiusta, mutta palotehoksi on mitattu noin 800 W eli kymmenkertainen määrä. (National Institute of Standards and Technology, 2019)

Paloteho voidaan määrittää kahdella tavalla. Ensimmäinen tapa on koepoltto, jonka aikana tehdään mittauksia. Toinen tapa on arvioida paloteho Hessin yhtälön avulla. Koepoltton etuna on se, että siinä saadaan kyseisen poltettavan kappaleen tai esineen todelliset arvot mitattua koko paloprosessin aikana. Toisin sanoen, paloteho voidaan määrittää ajan funktiona. Koepoltto voi olla täyden mittakaavan koe tai yksittäisen kappaleen koe. Täyden mittakaavan kokeessa poltetaan esimerkiksi auto kokonaan ja yksittäisen kappaleen kokeessa poltetaan pieni kappale kokonaisuudesta, esimerkiksi auton muovikappale. Täyden mittakaavan kokeesta saadaan suoraan tulokseksi kokonaispaloteho materiaalien palaessa kerralla. Yksittäisen kappaleen koepoltossa mitataan tiettyjä suureita, joiden perusteella arvioidaan kokonaisen kappaleen kokonaispaloteho.

Hessin yhtälön etu on siinä, että mitään ei tarvitse tuhota, vaan paloteho voidaan arvioida laskemalla kappaleen paloteho kemiallisen reaktion kautta. Palamisreaktio tarvitsee aina happea ja palamisen lopputuotteina ovat hiilidioksidi ja vesi. Hessin yhtälön lähtökohdana on, että palaminen tapahtuu täydellisenä ja palaminen tapahtuu loppuun saakka. Hessin yhtälöä käytettäessä on tiedettävä tarkalleen, mikä on palavan materiaalin kemiallinen koostumus. (MindTouch, 2019) Tämän työn näkökulmasta Hessin yhtälöä on käytännössä mahdoton hyödyntää lukuisten eri materiaalien koostumusta tietämättä ja tietoa on valmistajilta mahdoton saada. Täysimittaisen palokokeen järjestäminen ei tämän työn vuoksi ole mahdollista suurten kustannusten vuoksi. Edellä mainittujen syiden vuoksi, työssä käytetään kirjallisuudessa ja tieteellisissä tutkimuksissa saatuja tuloksia.

2.2 Lämpömäärä eli palokuorma

Lämpömäärä eli palokuorma on yksi tapa ilmoittaa, kuinka paljon jokin aine tuottaa lämpöenergiaa. Lämpöenergia ilmoitetaan yleensä joko kilojouleina (kJ) tai megajouleina (MJ). Palokuorma saadaan laskettua aineen lämpöarvon perusteella. Aineen tai kappaleen lämpöarvo ilmaistaan jouleina massayksikköä kohden, joka kerrotaan kappaleen massayksiköllä. Tulokseksi saadaan aineen tai kappaleen palokuorma, kun se palaa kokonaisuudessaan. Palokuorma kertoo, kuinka paljon se vapauttaa energiaa massaansa kohden täydellisessä palamisessa hapen kanssa. Lämpömäärä ilmaisee, kuinka paljon lämpöä voi kyseinen kappale täydellisessä palamisessaan tuottaa.

Paloteho ilmaisee palon tehon tietyllä hetkellä. Palotehosta voidaan laskea kokonaispalokuorma. Paloteho saadaan teoriassa myös laskemalla, kun tiedetään kappaleen lämpöarvo ja massa. Lämpömäärien vertailu on yksi tapa lähestyä tämän ongelman selvittämistä, mikäli palotehoa ei kirjallisuudesta ole saatavilla. (The Engineering ToolBox, 2019)

3. DIESELMOOTTORIT

Tässä luvussa käydään läpi dieselmoottorin toiminnan pääperiaatteita. Toimintoja ja osia käydään siinä määrin läpi, mitä on tarpeen tämän tutkimuksen kannalta. Käytännössä tässä esitetään polttomoottorin toiminta ymmärtääksemme, mitkä vaikuttavat polttomoottorikoneiden syttymisiin ja mitkä ovat niitä palavia aineita.

Dieselmoottorin polttoaineena käytettävän palavan nesteen leimahduspiste on hieman yli 60 celsiusastetta. Dieselsäiliön koko voi vaihdella 50...630 litran välillä. Polttomoottorin toiminta perustuu palamiseen, jossa sylinteriin sekoitetun ilman ja polttoaineen seos sytytetään puristamalla syntyvän lämmön avulla palamaan. Ilma pakotetaan ahtimen tuottamalla paineella palotilaan. Sylinterin mäntä saa aikaan tarvittavan puristuspaineen, joka sytyttää ilma-polttoaineseoksen palamaan.

Moottori on rakenteeltaan kulutusta ja lämpöä kestävä. Suurimmalta osalta moottorin osat ovat metallia tai metalliseoksia, jossa metallit liukuvat toisiaan vasten. Metallien välistä kitkaa pienennetään moottoriöljyllä, joka estää metallien kulumista sekä lämmöntuottoa. Moottoriöljy luokitellaan polttoaineen tavoin palavaksi nesteeksi. Koska polttomoottorin toiminta perustuu palamiseen, muodostuu prosessissa lämpöä. Osa lämmöstä poistuu pakokaasujärjestelmän kautta ympäröivään ilmaan ja osa lämmöstä johtuu moottorin runkoon. Moottorin lämpöä pidetään vakiona jäähdytysjärjestelmällä, jossa jäähdytysneste kiertää lohkossa sitoen itseensä lämpöä. Myös jäähdytinneste luokitellaan palavaksi nesteeksi.

4. AKKUKÄYTTÖISEN TYÖKONEEN VOIMANLÄHTEEN OSAT JA TOIMINTA

Tässä luvussa kuvataan sähkökäyttöisen ajoneuvon yleisimmät komponentit. Alla oleva ei käsittele minkään tietyn sähkökäyttöisen ajoneuvon tekniikkaa. Akkukäyttöisen työkonen keskeisimmät osat ovat energianlähde eli akkupaketit, kontrolleri joka paremmin tunnetaan taajuusohjaimena, induktiomoottori, voimansiirto ja latausyksikkö. Latausyksikkö on erillinen yksikkönsä, joka ei pääsääntöisesti kulje ajoneuvon mukana. Sähköajoneuvoihin kuuluu paljon muitakin komponentteja, kuten suuri määrä johtimia ja muuta tekniikkaa. Edellä kuvatut komponentit ovat vähintään, mitä sähköajoneuvoihin kuuluu. Akkupaketti koostuu useasta akkumoduulista, ja akkumoduuli useista eri kennoista. Akkupaketti on esitetty kuvassa 3. Akkukennot ovat herkkiä esimerkiksi oikosuluille tai ylilataamiselle. Myös kennon lataustason pudottua liian alhaiseksi voi se pahimmillaan aiheuttaa tulipalon tai räjähdysen. Sen vuoksi sähköajoneuvoihin kuuluu myös Battery



Kuva 3: Tavanomainen sylinteriakuilla toteutettu akkupaketti.
(CleanMPG, 2009)

Management System (BMS). BMS valvoo ja huolehtii siitä, että jokainen kenno toimii turvallisesti. BMS tehtävänä on valvoa ainakin kennon jännitettä, virtaa ja lämpötilaa.

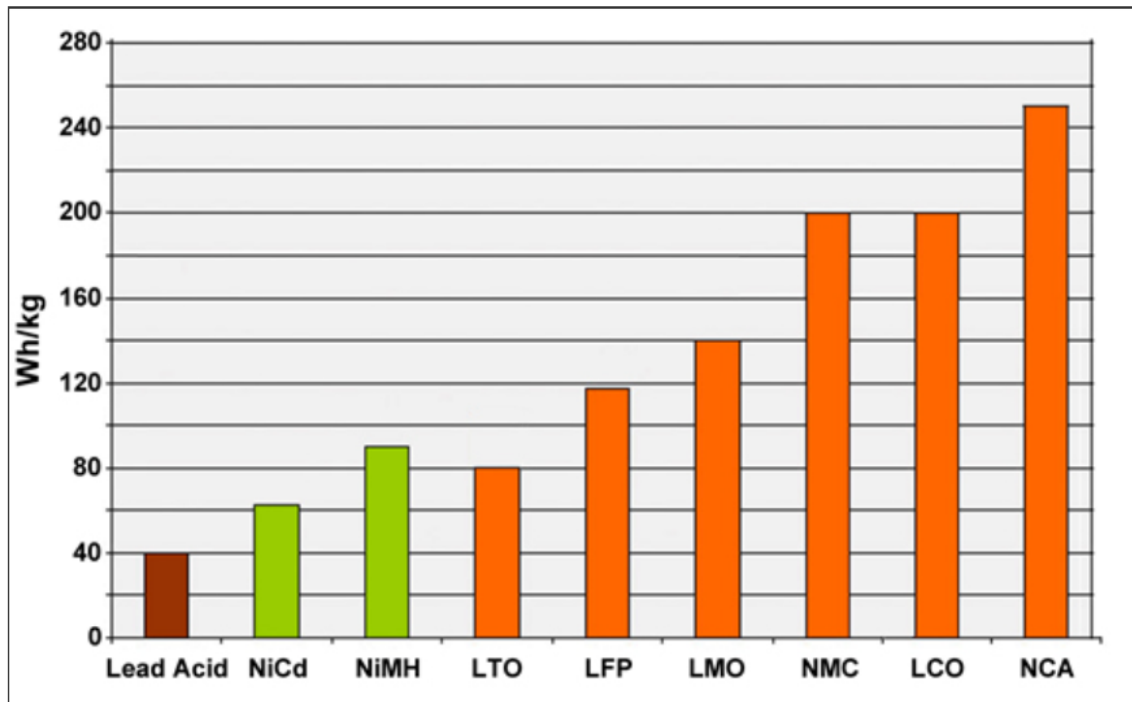
Akkupaketin lisäksi sähkömoottorissa on kontrolleri. Kontrollerin tehtävä on muuttaa akkujen tasajännite sopivalle tasolle moottorin toimintaa ajatellen. Ohjausjärjestelmä saa kaikki käskyt käyttäjältä, kuten nopeusohjeen, jarrupaineen, jolla säädetään moottorin tehoa. Kontrolleri huolehtii myös siitä, että jarruttaessa kineettinen energia muutetaan sähköenergiaksi. Moottorityyppejä on useita, mutta eniten käytetyt moottorit ovat harjaton DC moottori (BLDC), harjallinen DC moottori ja induktiomoottori. (Gable, 2019)

Akkupaketit toimivat sähköautoissa polttoainevarastona, joihin sähköenergia varastoidaan. Akkupaketit koostuvat joko yksittäisistä akuista tai akkumoduuleista. Akkumoduulit muodostetaan useista yksittäisistä kennoista. (Raj, 2018). Sähköajoneuvojen massan ja toiminta-ajan vuoksi akuilta vaaditaan paljon sähköenergiaa. Akkujen energiatiheys on merkittävä tekijä akkujen valinnassa. Energiatiheys kertoo, kuinka paljon akuissa on energiaa wattitunteina kiloa kohden. Mitä suurempi on akun energiatiheys, sitä enemmän akuista saadaan toiminta-aikaa suhteessa ajoneuvon massan nousua kohden. (MOTIVA, 2019). Tämän vuoksi merkittävä kriteeri akkujen valinnassa on niiden energiamäärä suhteessa sen painoon.

4.1 Akut energianlähteenä

Tässä luvussa syvennytään sähköajoneuvon energialähteeseen. Ensimmäinen akku oli lyijyakku, jonka ranskalainen fyysikko Planté keksi vuonna 1859. Akut alkoivat korvata perinteiset paristot vuonna 1984, jolloin 1,2 V NiCd (nikkelikadmium) valtasi markkinoita. Kadmium on kuitenkin ympäristölle haitallinen ja se on korvattu NiMH (nikkelimetallihybridi) akuilla niiden ympäristöystävällisyyden vuoksi 1990 luvulla. Pian tämän jälkeen kehitettiin 3 V litiumakku, jonka energiatiheys oli merkittävästi parempi kuin NiMH akulla. Pian litiumakut syrjäyttivätkin lyijyakut ja valtasivatkin muun muassa kannettavien laitteiden markkinat. (Battery University, 2019)

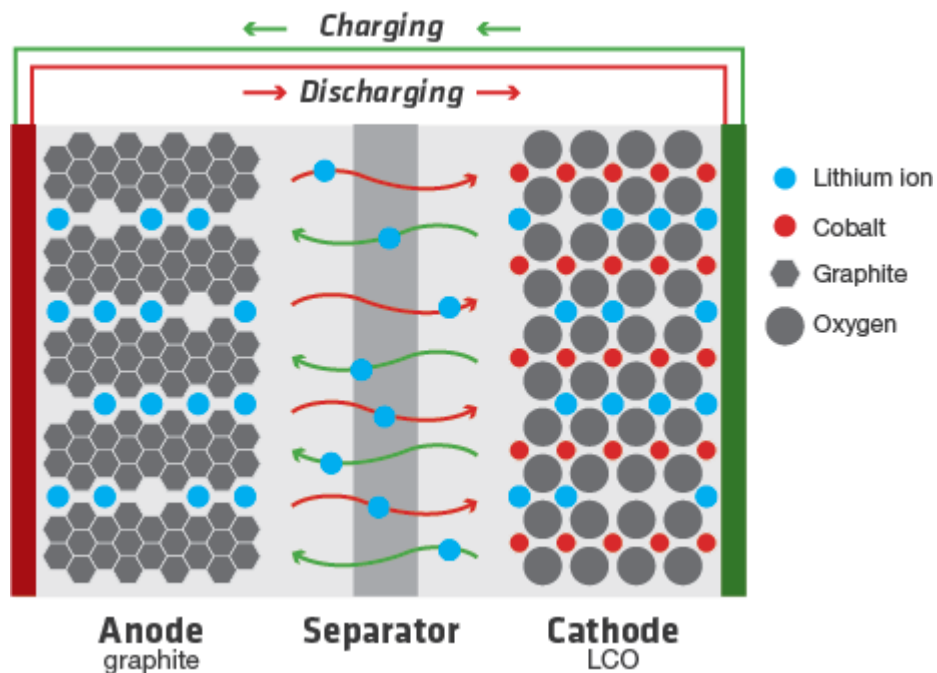
Akkujen elektrodien materiaali yleensä luokittelee akut. Akkutyyppejä ovat muiden muassa nikkeli-kadmiumakku, litium-titaaniakku ja suola-akku. Akkutyyppejä on useita ja niiden valintaan vaikuttaa käyttötarkoituksen lisäksi myös niiden energiatiheys. Energiatheyden yksikkö on Wh/kg, tai Wh/l. Muita valintaa ohjaavia tekijöitä voivat olla hinta, suorituskyky, elinkaari ja turvallisuus. Energiatheyden kasvattamisella ajoneuvojen paino pysyy ennallaan, mutta akkujen kapasiteetti kasvaa. Alla olevassa kuvassa 4 on esitetty tyypillisimpien akkutyyppeiden energiatheyksiä. Kuvassa verrataan lyijy-, nikkeli- ja litiumpohjaisia systeemejä.



Kuva 4: Tyypillisten akkutyypin energiatihyksiä. (Battery university, 2019)

NCA (litium-alumiini) on kapasiteetiltaan selkeästi parempi kuin muut taulukossa esitetyt akkutyypit. Tämä koskee ainoastaan energiatihyksiä. Ominaisstehon ja lämpöstabiiliiteetin osalta LMO (litium-mangaani) ja LFP (litium-fosfaatti) ovat erinomaisia. LTO (litium-titaani) on alhainen kapasiteetti, mutta sillä on pisin käyttöikä sekä paras suorituskyky alhaisissa lämpötiloissa. Siirtyminen kohti ajoneuvojen voimansiirtojärjestelmää, turvallisuus ja elinikä ovat tärkeämmässä roolissa kuin energiatihyys. (Battery university, 2019)

Akkujen toimintaperiaate on kaikissa akkutyypeissä lähes sama. Kaikkien kennojen ja paristojen toiminta ja rakenne ovat eri akkutyypeistä riippumatta saman kaltaisia. Kaikissa sähkö tuotetaan kemiallisena reaktiona, jotka ovat hapettuminen ja pelkistyminen. Nämä kaksi reaktiota toimivat yhtä aikaa ja tapahtuvat anodissa ja katodissa läpi elektrolyytin, mutta edellyttää lisäksi ulkoisen piirin. Anodilla on halu kasvattaa elektronien määrää hapettumisreaktiona ja katodin puolella on halu vapauttaa elektroneja pelkistymisreaktiona. Näiden reaktioiden, tai tämän reaktion vuoksi ionit siirtyvät katodin puolelta anodin puolelle elektrolyytin lävitse. Tämän johdosta anodin puolelle kertyy enemmän ioneja. Pyrkinessään tasapainoon, anodin täytyy työntää elektroneja katodin puolelle. Elektrolyytti päästää vain ionit sen läpi, mutta estää elektronien kulkemisen. Elektronien ainoaksi kulkureitiksi katodin puolelle jää ulkoinen piiri. Elektrolyytti toimii siis samanlaisesti sekä eristäjänä että väliaineena. (Raj, 2018) Kuvassa 5 on periaatekuva kennon toiminnasta latauksen ja purkamisen aikana.



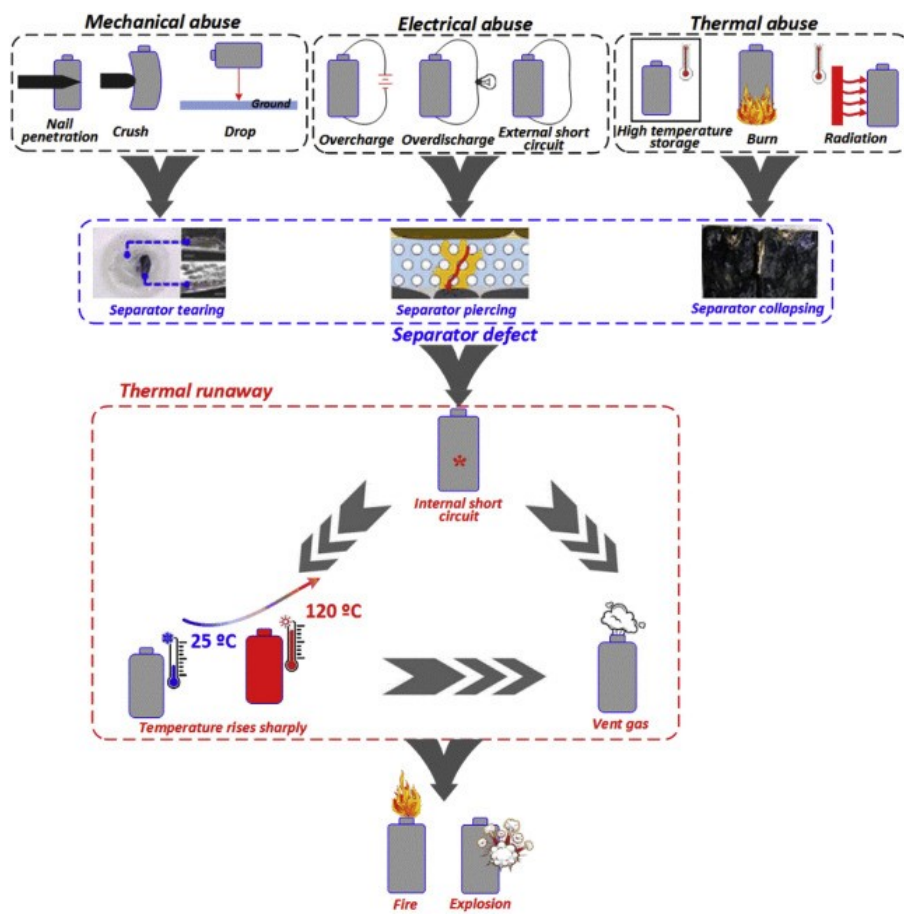
Kuva 5: Periaatekuva kennon toiminnasta. (Solvay, 2019)

Litiumakun katodi on yleensä hiilestä ja anodi koboltista tai muusta metallioksidista. Elektrolyytti niiden välissä on suolaliuos, joka sisältää litium-ioneja (ioni on atomi, jonka protonien ja elektronien määrä ei ole yhtäläinen). Litiumia ei voida käyttää elektrolyyttinä sen epästabiilin luonteensa vuoksi. Litium-ionilla sen sijaan on lähes samat ominaisuudet kuin litiumilla, mutta on huomattavasti turvallisempi käyttää. Akun purkautuessa positiivisesti varautuneet litium-ionit liikkuvat kohti katodia ja ”pommittaa” sitä kunnes katodista tulee positiivisesti varautunut. Katodin ollessa positiivisesti varautunut, alkaa katodi tasapainotilan saavuttamiseksi vetää puoleensa elektroneja. Elektronit kulkevat ulkoista virtapiiriä pitkin kohti katodia. Lataustilanteessa tapahtuu juuri päinvastainen reaktio. Latauksessa laturin elektronit virtaavat kohti akkua ja samalla litium-ionit liikkuvat kohti anodia joka johtaa siihen, että katodi menettää positiivisen varauksensa. (Raj, 2018)

Kennoissa on aina kaksi elektrodia, jotka ovat erotettu toisistaan elektrolyytillä. Elektrolyytti estää positiivisten elektronien pääsyn negatiiviselta elektrodilta positiiviselle elektrodille. Elektrolyytti toimii myös väliaineena, jonka kautta ionit kulkevat negatiiviselta elektrodilta positiiviseen. Elektrolyytin tehtävänä on ohjata elektronit kulkemaan ulkoisen virtapiirin kautta ja samalla antaa ioneille kulkuväylä elektrodilta toiselle. Kennoissa on myös eristin elektrodien välillä. Eristin erottaa elektrodit fyysisesti toisistaan. Eristeen on oltava huokoinen, jotta ionit pääsevät kulkemaan elektrodien välillä. Eriste myös estää elektronien kulkeutumisen elektrodien välillä. Eriste voi toimia myös kennon sisäisenä sulakkeena. Kennon lämpötilan noustessa noin 130 celsius asteeseen, eriste sulkeutuu

ja estää ionien kulkeutumisen elektrodien välillä pyrkien estämään lämpökarkaamisen syntymisen. (Battery University, 2019)

Akkujen palamaan syttymiselle on useita juurisyytä. Juurisyyt johtavat kuitenkin aina lämpökarkaamiseen. Juurisyyt ovat muun muassa mekaaninen isku akkuun, jolloin jokin esine lävistää kennon ja saa aikaan oikosulun elektrodien välillä. Yksi syy voi olla ylilataaminen, ulkoinen lämmönlähde. Juurisyiden jälkeen akussa tapahtuu sähkökemiallinen reaktio, joka nostaa kennon lämpötilaa, jonka vuoksi eristin sulaa ja kutistuu ja elektrodit joutuvat oikosulkuun. Lämpötilan nousun myötä kennoissa alkaa muodostua palavia kaasuja ja samalla sisäisen paine nousee. Tämä ilmiö on nimeltään lämpökarkaaminen. Kuvassa 6 on esitetty diagrammina lämpökarkaamiseen johtavia tekijöitä.



Kuva 6: Diagrammi lämpökarkaamiseen johtavista tekijöistä. (Liao, et al., 2019)

4.2 Lämpökarkaaminen eli thermal runaway litiumkennossa

Lämpökarkaaminen tapahtuu silloin, kun kenno saavuttaa lämpötilan, jonka jälkeen lämpötila ylläpitää lämmön nousua. Kun lämpötila saavuttaa 80 celsiusasteen, alkaa anodia

suojaava passiivinen kerros hajota. 100-120 celsiusasteessa elektrolyytti alkaa kemiallisesti hajota eksotermisenä reaktiona muodostaen kaasuja kennon sisään. Kun lämpötila nousee lähelle 120-130 celsiusastetta eristin sulaa. Tämän jälkeen anodin ja katodin elektronit pääsevät keskenään kosketukseen aiheuttaen sisäisen oikosulun, joka edelleen nostaa kennon sisäistä lämpötilaa. Lämpötilan jatkaessa nousemistaan noin 130-150 celsiusasteeseen alkaa katodi hajota elektrolyytin kanssa kemiallisessa reaktiossa. Tämä reaktio muodostaa lisää happea. Lämpötilan noustessa 150-180 asteen yläpuolelle reaktio alkaa ylläpitämään itseään. Kenno tuottaa enemmän lämpöä mitä se kykenee luovuttamaan. Tässä vaiheessa kenno on tilassa, jota kutsutaan lämpökarkkaamiseksi. (Warner, 2019)

Lämpökarkkaaminen vaikuttaa akun jännitteeseen, lämpötilaan ja paineeseen. Akun jännite putoaa äkillisesti juuri ennen lämpökarkkaamista johtuen akun elektrodien delaminoitumisesta. Delaminoituminen tarkoittaa akun elektrodin pinnassa olevan materiaalin irtoa elektrodin ytimestä. Akun lämpötilan nousu johtuu siitä, että akun sisäinen lämpötilan nousunopeus on suurempi, kuin mitä akku kykenee luovuttamaan lämpöä. Paineen kasvu johtuu siitä, että akun aktiivinen materiaali, orgaanisen elektrolyytin haihtuminen ja kaasun tuotto akun sisällä lisääntyy lämpötilan nousun myötä. (Kong, et al., 2018)

Normaalissa käytössä akun jännite ei putoa äkillisesti. Al Hallaj et al. mukaan äkillinen jännitteen putoaminen kertoo siitä, että sen rakenne on rikkoutunut ja johtanut sisäiseen oikosulkuun. Al Hallaj et al. on tutkinut Sony 18650 akkuja ja todennut, että jännitteen putoaminen tapahtuu siinä vaiheessa, kun erotin sulaa. Tosin Feng et al. on tutkimuksessaan havainnut jännitteen putoamisen noin 15-40 sekuntia ennen lämpötilan äkillistä nousua. Jännitteen nopeaa putoamista ei voida pitää merkinä lämpökarkkaamisen syntymiskohdalle. (Kong, et al., 2018)

Lämpökarkkaamisen voi laukaista korkea lämpötila. Lämpökarkkaaminen käynnistyy tietyn lämpötilan yläpuolella, jolloin reaktiota ei voida enää pysäyttää. Kriittinen lämpötila on eri suuruinen eri akuilla. Tähän vaikuttaa muun muassa akun katodin materiaali. Kuluttajille suunnatuissa akuissa katodien materiaalilla on merkitys lämpökarkkaamisen laukaisevaan lämpötilaan. Lämpökarkkaaminen etenee kennossa epähomogeenisesti, eli ei välttämättä esiinny koko kennossa vaan voi esiintyä pistemäisenä. Feng et al. on tutkimuksessaan mitannut kuoren ja ytimen lämpötilaeron olevan jopa 520 celsiusastetta. Lämpökarkkaaminen voi esiintyä jossain pisteessä kennoa ja lämpötila voi nousta jopa 800 celsiusasteeseen.

Lämpökarkaamisen eteneminen muihin kennoihin on ollut myös asia, joka on huomioitava. Lämpökarkaaminen voi syntyä yhdessä kennossa, mutta levitä vieressä oleviin kennoihin. Tämä johtuu siitä, että kennon ulkopinnan lämpötila saattaa aiheuttaa viereisen kennon lämpötilan nousun, joka johtaa lämpökarkaamisen syntymiseen. Kennojen välisellä etäisyydellä voidaan vaikuttaa lämpökarkaamisen etenemiseen viereisiin kennoihin, mutta luonnollisesti tämä lisää akkujen tilantarvetta. (Kong, et al., 2018)

Lamb et al. on tutkimuksissaan todennut, että akkujen kytkennät voivat toimia lämpökarkaamisen kulkureittinä. Myös erilaisilla kytkennöillä oli merkitystä lämpökarkaamisen käyttäytymisessä. (Lamb, et al., 2014). Lämpökarkaamista on hankala hallita ainoastaan akun rakenteellisilla keinoilla, kun akkujen vaatima tilantarve on minimoitava. Rakenteellisia keinoja on kuitenkin olemassa.

4.3 Akkujen rakenteelliset suojausmenetelmät vikaantumista vastaan

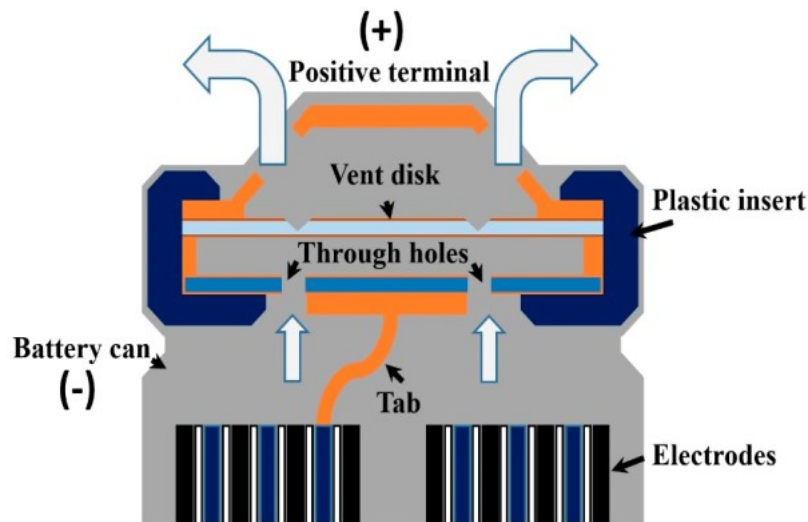
Eräs rakenteellinen suojausmenetelmä turvaventtiilin ja BMS:n lisäksi on kennon sisällä oleva eristin. Eristin on yksi litiumkennojen rakenteellisista keinoista, joilla voidaan estää tai saada ainakin vähennettyä lämpökarkaamisen synnyn mahdollisuutta. Eristin voidaan tehdä paperista, geelistä tai polymeeristä. Polymeerieristin on kaupallisissa litiumkennoissa eniten käytetty materiaali. Eristimen tehtävä on estää anodin ja katodin keskinäinen kontakti. Eristin ei saa estää litiumionien pääsyä anodilta katodille. Eristin on tehty eristävästä eli ei sähköä johtavasta materiaalista estäen oikosulun. Eristin on huokoinen materiaali sen vuoksi, että litiumionit kykenevät siirtymään anodin ja katodin välillä. Polymeerin käyttäminen eristeenä lisää litiumakkujen turvallisuutta. Polymeerieristimellä on huokoinen rakenne ja kun akun lämpötila nousee lähelle eristimen sulamispistettä, huokoiset sulkeutuu. Tätä voidaan kutsua myös eristimen sulkeutumiseksi. Eristimen sulkeutuminen tarkoittaa käytännössä sitä, että litiumionit eivät kykene siirtymään elektrodien välillä, jolloin sähkökemiallinen reaktio pysähtyy. Tämän johdosta akun vastus yleensä nousee. Eristimen sulkeutumisessa eristimen materiaali ei sulkeudu heti, joka tarkoittaa, ettei koko sähkökemiallinen prosessi heti pysähdy. Tämä johtaa siihen, että akun lämpötila ei lähde välittömästi laskemaan tai edes välittömästi sen jälkeen, kun eriste sulkeutuu. (Venugopal, et al., 1998)

Eristeen täytyy pysyä ehjänä koko sulkeutumisen ajan. Muussa tapauksessa, esimerkiksi jos eriste kutistuisi, elektrodit pääsevät keskenään kosketuksiin ja se johtaa oikosulkuun. (Finegan, et al., 2015) Yhdestä materiaalista valmistetun yksikerroksisen eristimen sulkeutumislämpötila on hyvin lähellä sen sulamislämpötilaa, jolloin eristimellä on

hyvin marginaalinen mahdollisuus toimia. Vaikka eristin toimisi kuten on suunniteltu, eristin silti sulaa ja kutistuu. On olemassa kolmikerros eristimiä, joissa käytetään useampaa materiaalia. Useamman materiaalin etu on siinä, että niillä kaikilla on eri sulamislämpötila, jolloin sulamisen ja kutistumisen marginaali on suurempi kuin yksikerroksisella, yhdestä materiaalista valmistetuilla eristimillä. Myös komposiiteista valmistettuja eristimiä on, esimerkiksi polymeerikeraami, jolla on korkeampi sulamislämpötila ja joka on huomattavasti stabiilimpi, kuin polymeeristä valmistettu eristin. (Kong, et al., 2018)

4.4 Akkujen palon ja räjähtämisen estävä rakenne

Yksi akkujen turvallisuutta lisäävä rakenteellinen ratkaisu on turvaventtiili. Turvaventtiilimekanismin tehtävänä on päästää kennon ylipaine poistumaan hallitusti. Kun lämpötila ylittää tietyn kriittisen lämpötilan, alkaa kennossa muodostumaan painetta. Turvaventtiilin avautuminen on endoterminen reaktio, koska kaasut pääsevät purkautumaan. Se voi myös viilentää kennoa ja pienentää riskiä lämpötilan noususta. (Wang & Sun, 2019) Jos turvaventtiili ei päästä kennon sisäistä painetta purkautumaan, voi tapahtua kennon repeäminen ylipaineen vuoksi. Kuvassa 7 on esitetty sylinterimallisen akun venttiilin toimintaperiaate.



Kuva 7:18650 sylinterimallisen akun tyypillisestä rakenteesta. (Kong, et al., 2018)

Kun turvaventtiili aukeaa se päästää kennon sisältä ylipaineet purkautumaan ulos. Tämä menetelmä on hallittu ja merkittävästi parempi vaihtoehto kuin kennon repeäminen tai räjähtäminen. Kennon sisäiset kaasut sisältävät myös paljon lämpöenergiaa, jolloin kennon lämpö pääsee poistumaan. Paineen vähentyminen pienentää myös eristimeen koh-

distuvaa painetta ja samalla pienentää sisäisen oikosulun syntymistä. Turvaventtiilin perimmäinen tarkoitus on lämpökarkaamisen aiheuttaman paineen nousun vähentäminen ja estää kennon repeäminen. (Kong, et al., 2018). Turvaventtiilit ovat pääperiaatteeltaan samanlaisia kaikissa kennotyypeissä.

4.5 Akkujen ikääntymisen vaikutus turvallisuuteen

Lämpötilalla tiedetään olevan vaikutusta litiumakkujen toimintaan, turvallisuuteen ja latauskertojen määrään, mutta mitään kattavaa tietoa vaikutuksista ei löytynyt. Leng et al. on tutkinut litiumakkujen ikääntymisen vaikutusta eri lämpötiloissa. Tutkimuksessaan he selvittivät lämpötila-alueella 25...55 celsiusta, miten lämpötila vaikuttaa akun toimintaan ja turvallisuuteen. Tutkimuksessaan Leng et al. toteaa, että käyttölämpötilan muuttuessa 25 asteesta 55 asteeseen, tapahtuu heikkenemistä kaikissa akun komponenteissa, joka puolestaan vaikuttaa akun varastoimiskapasiteettiin, LCO elektrodin kykyyn varastoida litiumioneja sekä moneen muuhun tekijään (Leng, et al., 2015)

Fleischhammer et al. ovat tutkineet, miten ikä vaikuttaa uuden ja ikääntyneen 18650 mallisen akun turvallisuuteen. Heidän tutkimuksensa mukaan turvallisuudella ja akun iällä on riippuvuus. Tarkemmin heidän tutkimuksessaan todetaan, että elektrodin päälle kasaantuva litium voi kasvattaa lämmöntuottoa lämpökarkaamisessa. (Feng, et al., 2019)

Lammer et al. ovat tutkineet kaasujen muodostumista korkeassa lämpötilassa varastoiduilla sekä useita lataussyklejä läpikäyneillä akuilla. Heidän tutkimuksensa tulosten perusteella kokonaiskaasujen tuotto sekä lämmöntuotto on suurempi ikääntyneillä useita lataussyklejä tehdyillä akuilla, kuin korkeassa lämpötilassa varastoiduilla akuilla. (Feng, et al., 2019)

Kuten edellä viitatu tutkimukset osoittavat, akkujen lataussykleillä on merkitystä niiden turvallisuuteen. Se, miten paljon lataussykleillä on merkitystä, johtuu hyvin pitkälti akkujen katodin materiaalista sekä myös elektrolyytistä. Yksiselitteistä vastausta sille, miten paljon akkujen turvallisuus tai missä vaiheessa lämpökarkaaminen syntyy, ei voida kirjallisten lähteiden perusteella sanoa.

5. MITÄ EROA ON KONEIDEN PALOTEHOSSA JA LÄMMÖNTUOTOSSA

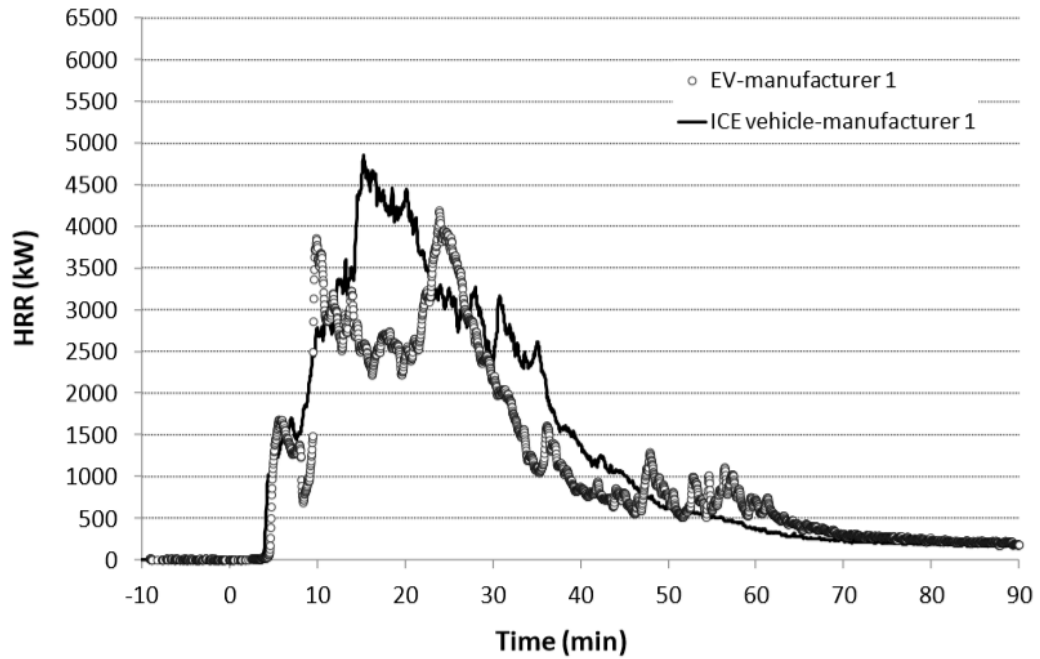
Vuonna 2014 National Institute of Industrial Environment and Risks (INERIS) julkaisi tutkimuksen, jossa on verrattu polttomoottorikäyttöisten ja akkukäyttöisten autojen palokäyttäytymistä. Ranskan viranomaiset panivat alulle useita eri ryhmiä, joiden tehtävä oli sähköautojen turvallisuuden johtaminen ja kehittäminen. Kompensoidakseen teknistä tietämättömyyttään sähköautojen palokäyttäytymisestä, päätyivät he teettämään täyden mittakaavan palokokeen. Palokokeen tulosten perusteella he pystyivät laatimaan ohjeita ja sääntöjä sähköautojen latauspisteille maanalla sekä huoltoasemilla. Vaikka nämä polttokokeet eivät ole suoraan hyödynnettävissä tässä tutkimuksessa, voidaan niiden perusteella tehdä tiettyjä huomioita.

5.1 Henkilöautojen palokokeet ja tulokset

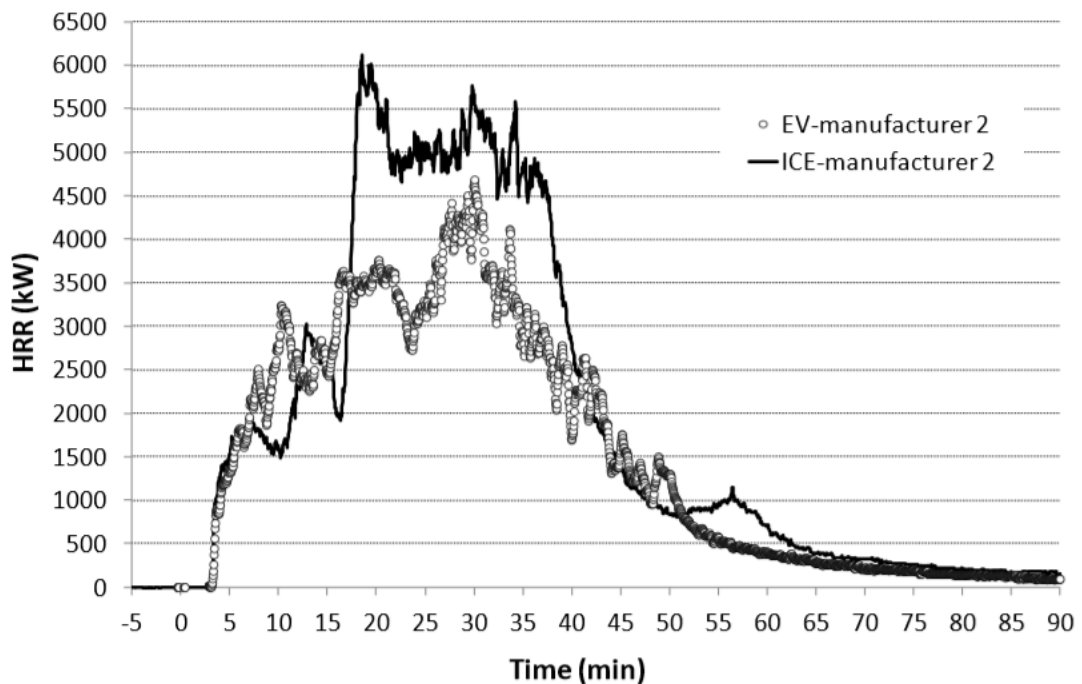
Täyden mittakaavan palokoe suoritettiin INERISin palohallissa. Palokoe sisälsi viisi eri testiä, joista kaksi olivat tämän työn näkökulmasta oleellisia: sähköauton palokoe, jonka akut olivat ladattu täyteen ja tavallisen dieselkäyttöisen auton palokoe, jonka tankki oli täynnä. Testissä mitattiin seuraavia kaasuja: CO₂, CO, O₂, NO_x, HF, HCl, HBr, HCN, SO₂. Kaasujen mittaamisessa noudatettiin standardien ISO 19701 ja ISO 19702 menetelmiä. Kaasujen lisäksi mitattiin lämpövirtausta, lämpötilaa auton sisällä ja ulkona, savun lämpötilaa sekä savukaasujen virtausta. Lämpöarvo ja palon kehittyminen määriteltiin käyttämällä hapen (O₂) kulutusta. (Lecocq, et al., 2012)

Eri voimanlähteillä toimivien autojen palokäyttäytymisessä ei havaittu eroja johtuen osittain ehkä siitä, että palo sytytettiin 6 kW propaanipolttimella ja sytytyspaikka oli apukuljettajan istuin. Syttymispaikasta huolimatta yleisilme palamisessa oli molemmissa autotyypeissä samankaltainen. Akkujen räjähdystä tai siihen viittaavaa ei sähköautoissa havaittu palokokeen aikana. (Lecocq, et al., 2012)

Vastaavien autojen maksimaalista palotehoa esittävät kuvaajat olivat lähes toistensa kaltaisia. Palotehon kehittyminen ajan funktiona on esitetty alla olevissa kuvaajissa. Kuviissa 8 ja 9 on esitetty autonvalmistajan 1 sähkö- että dieselkäyttöinen auto ja toisessa autonvalmistajan 2 molemmat autot. (Lecocq, et al., 2012)



Kuva 8: Autonvalmistajan 1 palotehon (HRR) kuvaaja. EV on sähköauto ja ICE on dieselauto (Lecocq, et al., 2012).



Kuva 9: Autovalmistajan 2 palotehon (HRR) kuvaaja. EV on sähköauto ja ICE on dieselauto (Lecocq, et al., 2012).

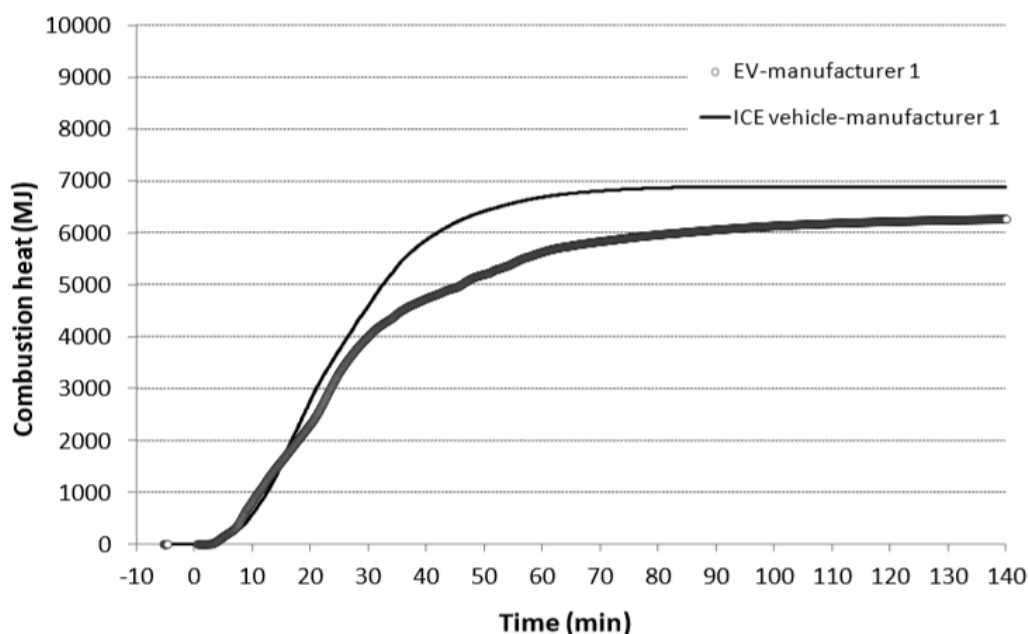
Palotehot ovat laskettu hapen kulutuksen perusteella ja korjattu palosta vapautuneiden hiilimonoksidin ja nokijäänteiden perusteella. Autonvalmistaja 1:n sähköauton suurin paloteho oli noin 4,2 MW ja dieselauton noin 4,8 MW. Noin 35 minuutin kohdalla olevat

huiput kuvastavat sitä hetkeä, kun akkupaketit syttyvät palamaan. Autovalmistaja 2:n sähköauton suurin paloteho oli noin 4,7 MW ja dieselauton noin 6,1 MW. Kirjallisuuslähteissä on mainittu yhden dieselkäyttöisen ajoneuvon palotehon vaihtelevan 1,5...8 MW auton koosta riippuen. Suurin osa kirjallisuuslähteissä esitetyistä palotehon arvoista keskikokoisilla autoilla on noin 5 MW. Testin tulos on verrattavissa kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin. Kokonaislämpöarvoksi (heat of combustion) mitattiin tulokset, jotka ovat esitetty seuraavassa taulukossa 1 sekä kuvissa 10 ja 11.

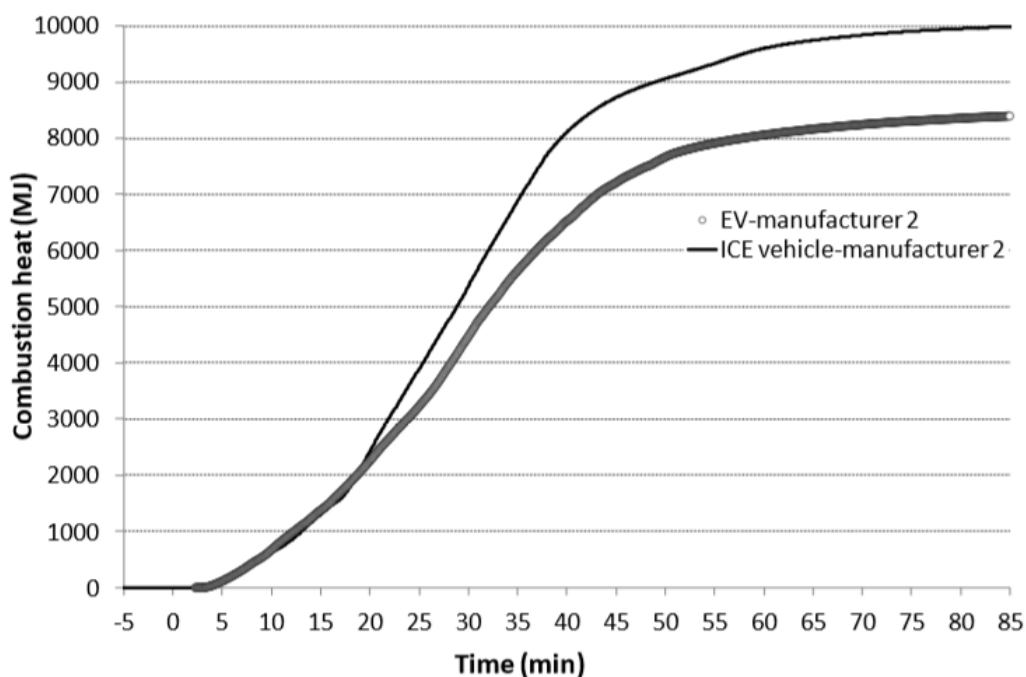
Taulukko 1: Kokonaislämpöarvot eri autovalmistajien ajoneuvoilla (Lecocq, et al., 2012).

	Sähköauto	Dieselauto
Autonvalmistaja 1	6 300 MJ	6 900 MJ
Autonvalmistaja 2	8 500 MJ	10 000 MJ

Taulukon 1 tulosten perusteella ja massan häviämisen perusteella on arvioitu lämpöarvot. Molempien autonvalmistajien dieselautojen lämpöarvoiksi on saatu 36...36,5 MJ/kg. Nämä tulokset vastaavat muovin lämpöarvoja ja myös kirjallisuudessa esitettyjä lämpöarvoja. Kirjallisissa lähteissä lämpöarvoksi on ilmoitettu 35 MJ/kg. Sähköautojen todellinen lämpöarvo oli noin 30...31 MJ/kg molemmilla autonvalmistajilla. (Lecocq, et al., 2012)



Kuva 10: Autonvalmistaja 1:n autojen lämmöntuottojen vertailu (Lecocq, et al., 2012).

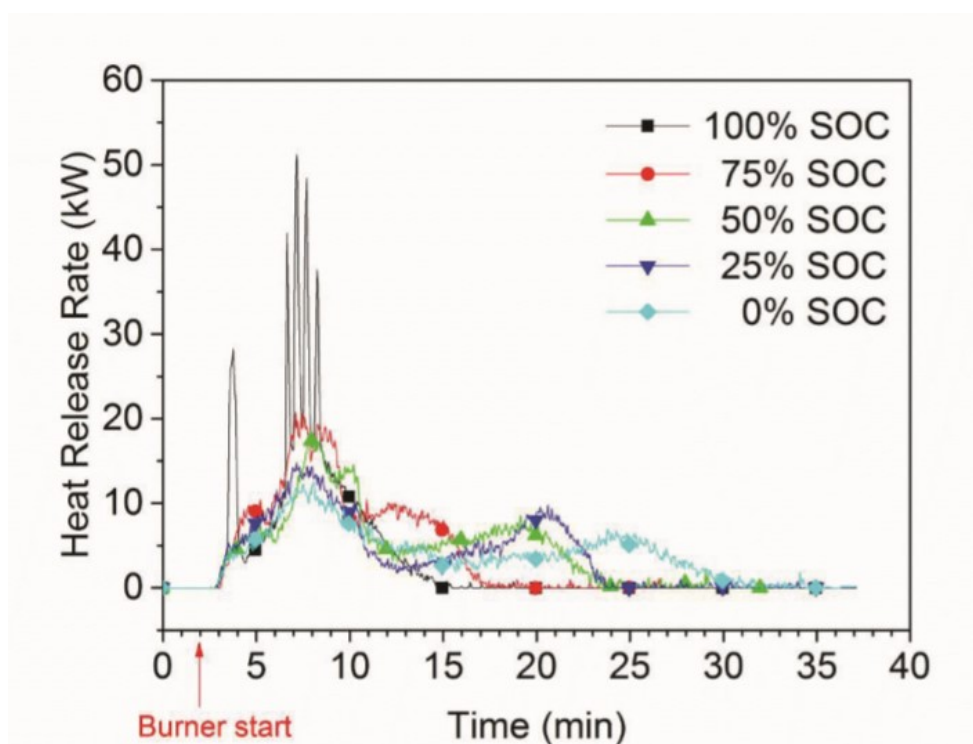


Kuva 11: Autonvalmistaja 2:n autojen lämmöntuoton vertailu (Lecocq, et al., 2012).

Tulokset eivät ole suoraan verrattavissa tämän työn aiheena oleviin työkoneisiin. Henkilöauto ja työkoneet ovat rakenteeltaan erilaisia. Esimerkiksi henkilöauton sisusta sisältää oletettavasti enemmän palavaa materiaalia kuin työkoneen sisusta. Lisäksi työkoneiden massan liikuttamiseen tarvitaan huomattavasti enemmän energiaa kuin henkilöauton. Tällä on suoranainen merkitys tarvittavien akkujen määrään. Lecocq et al. käyttivät polttokokeessa akkuja, joiden kapasiteetti oli vähintään 1,5 kWh ja henkilöautojen keskimääräinen polttoainesäiliön tilavuus on noin 60 l. Tämän tutkimuksen koneen akkujen koko on 2 x 24,5 kWh ja polttoainesäiliön tilavuus 570 litraa. Lecocq et al. tutkimuksessa akkukapasiteetin ja polttoaineen suhdeluku on 1:40 kun vastaavasti työkoneessa se on 1:12. Akkujen kapasiteetti työkoneessa on 33 kertaa suurempi kuin Lecocq et al. polttokokeessa ja polttoaineen määrä noin 10 kertaa suurempi. Tulosten perusteella voidaan todeta, että paloteho sekä kokonaislämmöntuotto ovat molemmissa edellä esitetyissä ajoneuvovalmistajan sähköautoissa suuremmat kuin dieselautoissa. Koska autot ovat muuten identtisiä, voidaan todeta, että voimanlähteiden osalta sähköautoissa on pienempi paloteho sekä lämmöntuotto painoyksikköään kohden.

Fredrik Larsson et al. on tutkimuksessaan Battery Aspect on Fires in Electrical Vehicles, joka esiteltiin kolmannessa kansainvälisessä Fire in Vehicles konferenssissa Saksassa vuonna 2014, koepolttanut viiden kennon akkupaketin, jonka energiasisällöksi ilmoitettiin yhteensä 112 Wh. Tutkimuksessa todetaan, että tyyppillisissä sähköautoissa on 10-30 kWh verran akkuja. Tulostensa ekstrapolaation perusteella 10-30 kWh akkupaketti antaa

kokonaislämmöntuotoksi 700...2100 MJ. Kyseinen määrä vastaa noin 20...50 litraa bensiiniä. (Larsson, et al., 2014) Bensiinin ja dieselin lämpöarvot ovat lähes samat. Bensiinin lämpöarvo on 44-46 MJ/kg ja dieselin 42-46 MJ/kg (World nuclear association, 2018). Teoriassa edellä oleva vastaa myös samaa määrää dieseliä. Larsson et al. ekstrapolaation perusteella saatujen tulosten valossa 49 kWh akkujen kokonaislämmöntuotto on noin 3500 MJ, joka vastaa noin 85-90 litraa dieseliä. Hyödyntäen heidän palokokeen tuloksia, voidaan arvioida akkukäyttöisen työkoneen akkujen kokonaislämmöntuotto sekä verrata niitä tuloksia esimerkiksi dieselikäyttöisen työkoneen polttoainemääriin. Yhtenä huomioon otettavana seikkana on, että Fredrik Larsson et al. akkujen polttokokeessa akkujen lataustaso on 100 %. Alla olevassa kuvassa 12, on esitetty eri latausasteisten akkujen paloteho. Kuvasta on nähtävissä, että täysin (100 %) ladatun akun paloteho on huomattavasti korkeampi kuin 75 % ladatun akun. Eroa on yli 50 %.



Kuva 12: Eri latausasteisten akkujen palotehon vertailu (Larsson, et al., 2014).

Kokonaispalotehon kannalta on oleellista, mikä akkupakettien lataustaso on. Akkujen keston käyttöiän kannalta on merkitystä, mikä on akun lataustaso sekä purkutaso. (Cadex Electronics Inc., 2019)

David Sturk et al. on suorittanut tutkimuksia litiumkennoilla, jotka ovat suunniteltu sähköautoille. Väärinkäytön testaus suoritettiin yksittäisillä kennoilla tai pienempien kennojen ryhmillä tarkoituksena yksinkertaistaa testimenetelmiä, halventaa kustannuksia sekä hallita riskejä paremmin. Kahden tyyppisiä prismaattisia kennoja tutkittiin, jotka olivat

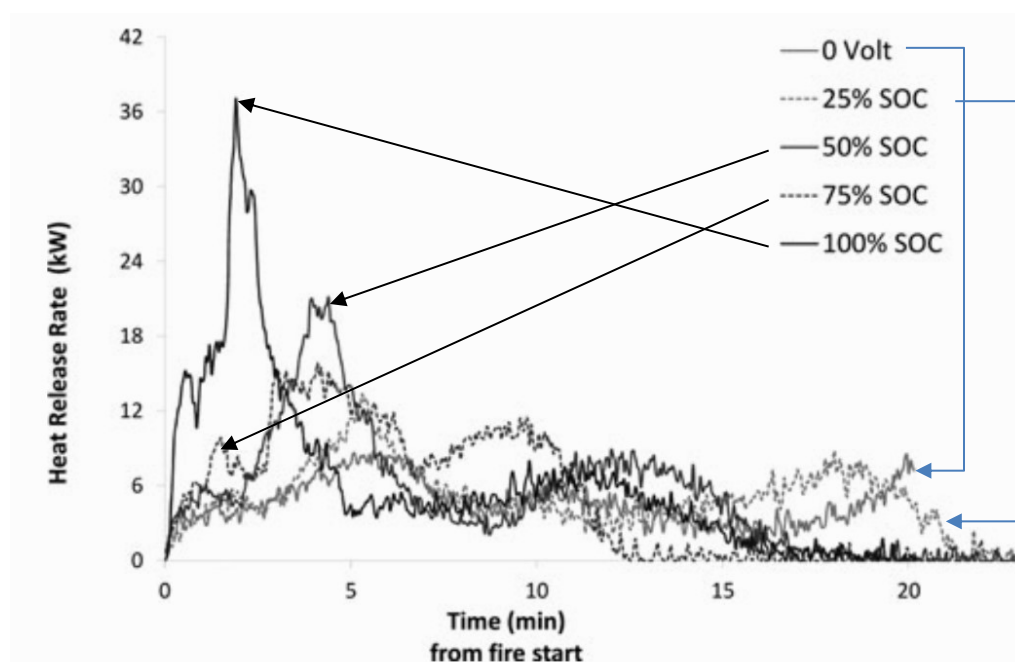
geometrioiltaan vastaavanlaisia. Ainoa ero oli kahden erityyppisen kennon kapasiteetissa, johtuen energiatiheudesta sekä katodin materiaalista. Testikappaleita oli ennen testiä ladattu täyteen ja tyhjennetty ja sen jälkeen ladattu seuraaviin lataustasoihin: 25 %, 50 %, 75 % ja 100 %. Testi tehtiin myös sellaisille näytteille (akuille), jotka oli purettu oikosululla 0 volttiin. Jälkimmäinen tarkoituksena oli määrittää kennon kemiallisen energian sisältö ja reagoivuus ulkoiseen paloon, kun sisäistä energiaa ei ole. (Sturk, et al., 2015)

Taulukko 2 osoittaa vapautuneen kokonaisenergian LFP ja NMC kennoista lataustasoin. Vapautunut energiamäärä on normalisoitu kennoa kohden ja ampeerituntia kohden, jotta kennojen välinen vertailu olisi mahdollista.

Taulukko 2: Täydellisessä palossa vapautunut energia eri akuilla (Sturk, et al., 2015).

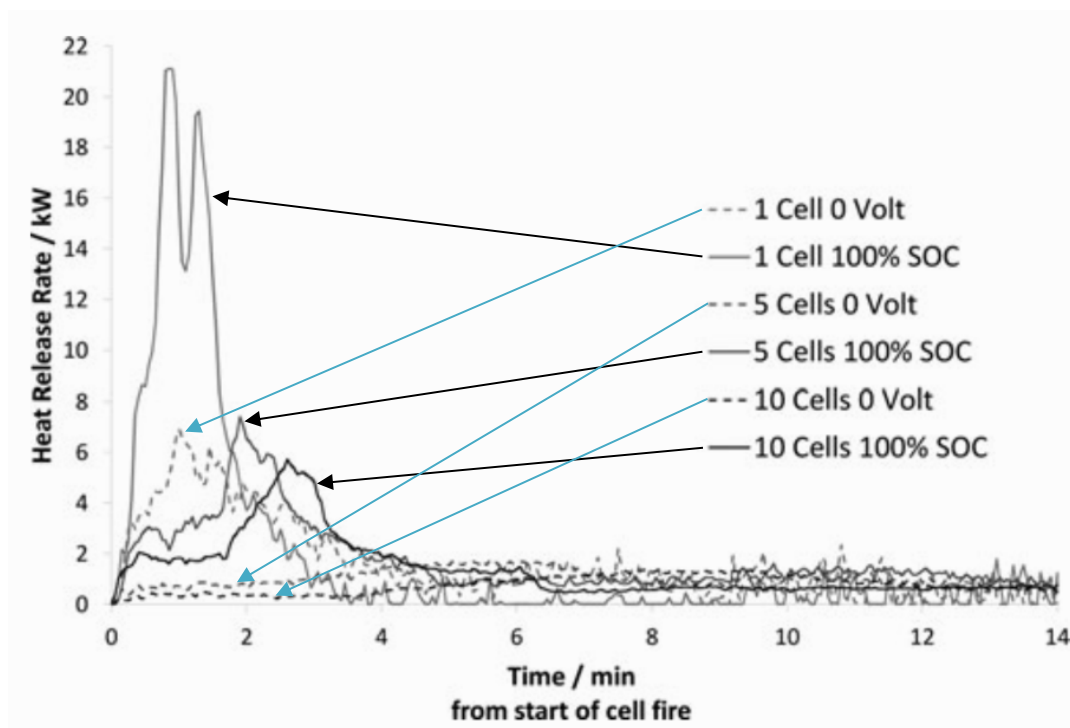
Cell type	Energy released per cell (kJ)					Energy released per Ah (kJ/Ah)				
	0 V	25% SOC	50% SOC	75% SOC	100% SOC	0 V	25% SOC	50% SOC	75% SOC	100% SOC
LFP, 7 Ah	1,118	1,378	1,405	1,365	1,529	160	197	201	195	218
NMC, 14 Ah	1,507	1,426	1,486	1,447	1,597	108	102	106	103	114

Kennojen kokonaisenergian vapautumisessa ei ole merkittävää eroa, vaikka kennojen energiatiheyksissä onkin eroa. LFP akun energiatiheys on 7 Ah kun taas NMC akun 14 Ah. Näin ollen energian vapautuminen ampeerituntia kohden NMC akuilla onkin puolet pienempi kuin LFP akuilla. Kuvassa 13 on esitetty viiden LFP kennon palotehot eri latausasteilla.



Kuva 13: Viiden eri latausasteisen LFP kennon paloteho (HRR) (Sturk, et al., 2015).

Kuvan 14 kuvaaja esittää palotehon suhteutettuna yhtä kennoa kohden. Kuvasta käy ilmi, että useamman kennon paloteho on pienempi mitä yksittäisen kennon paloteho.



Kuva 14: LFP paloteho eri kennomäärillä suhteutettuna yksittäiseen kennoon (Sturk, et al., 2015).

Täydellisesti poltettu NMC akkupaketti tuotti 0,5 MW palokuorman. Purkautuneissa kaasuissa ei havaittu fluoro-komponentteja. Suodattimissa ei havaittu HF jäämiä. Näkyvät liekit sammutettiin noin 2 minuutin sumusuihkulla ja suurella vesimäärällä, jonka jälkeen akkua seurattiin 18 minuutin ajan. Tällä tarkkailujaksolla ei havaittu uusia liekkejä. Sen jälkeen akkua jäähdytettiin noin 7 minuutin ajan. Akku jatkoi kaasujen tuottamista ja akun sisäinen lämpötila oli noin 300-350 astetta. Noin kuuden tunnin kuluttua akun sisäinen lämpötila oli laskenut 80 asteeseen. (Sturk, et al., 2015)

5.2 Dieselkoneen palavien aineiden palokuormat

Dieselkoneiden erot akkukäyttöisiin ovat keskeisiltä osiltaan niiden energialähteissä. Akut sisältävät varastoitua sähköenergiaa ja diesel taas sisältää lämpöenergiaa. Diesel on hiilipohjainen polttoaine, jonka lämpöarvo on noin 45 MJ/kg (The Engineering ToolBox, 2019). Lämpöarvo kertoo, kuinka paljon siinä on energiaa massayksikköään kohden. Lämpöarvo voidaan laskea kokonaispalokuormaksi kertomalla lämpöarvo aineen massalla. Työkoneen polttoainesäiliön tilavuus on 570 litraa ja dieselin tiheys 0,846. Kilogrammoina polttoainetta on noin 483 kg ja palokuormaa noin 21 700 MJ. Alla

olevassa taulukossa 3 on esitetty niiden nesteiden lämpömäärien laskelmat, joita dieselkäyttöisessä ajoneuvossa on tai jos niitä on enemmän kuin vertailukohteena olevassa akkukäyttöisessä koneessa. Taulukossa 3 on esitetty ne nesteet, joita ei akkukäyttöisessä ole sekä ne nesteet, joita dieselkäyttöisessä on enemmän kuin akkukäyttöisessä. Nesteet, joita molemmista koneista löytyy, mutta eri määrä, on esitetty erotuksena. Niitä ovat jäähdytinneste, vaihteistoöljy sekä hydraulioöljy. Ne nesteet, joiden kohdalla on ilmoitettu myös vähimmillään, tarkoittaa sitä, että ne sisältävät eri määrän erilaisia kemikaaleja, joiden seostussuhteesta ei ole tarkkaa tietoa saatavilla. Laskelma osoittaa palokuorman olevan hieman alle 34 GJ.

Taulukko 3: Työkoneissa olevien nesteiden palokuormat.

	Vähimmillään MJ	Enimmillään MJ	Keskiarvo MJ
Jäähdytinneste (erotus)	602	1454	1028
Diesel		21319	21319
Vaihteistoöljy (erotus)		4219	4219
Hydraulioöljy (erotus)		5142	5142
Moottoriöljy		2076	2076
Yhteensä	1668 MJ / 1,67 GJ	34210 MJ / 34,2 GJ	33 784 MJ / 33,8 GJ

5.3 Palokuormien vertailu keskenään ja muihin osiin

Palokuormien määrän vertailu antaa kuvan siitä, minkä verran eri energialähteillä toimivien koneiden laskennallinen palokuorma eroaa toisistaan. Yhtenä kokonaispalokuorman arviointia selkeyttävänä asiana on tutkia, mikä on akkujen palokuorman määrä suhteessa koneen muihin osiin. Työkoneen kaikkien palavien osien inventointi ja niiden palokuorman selvittäminen on mahdottoman työlästä ja täyden mittakaavan polttokokeen järjestäminen mahdotonta. Näin ollen massaltaan suurten palokuormien tuloksia verrataan akkujen arvioituun palokuormaan. Käytännössä edellisessä kappaleessa esitetyn taulukon arvot pätevät ja siihen lisätään nesteiden kokonaismäärät ja lisäksi työkoneen renkaiden palokuorma. Tutkimuksen kohteena olevan työkoneen renkaiden kokonaispaino on noin 3000 kg. Renkaiden lämpöarvo ollessa noin 27 kJ/kg on renkaiden palokuorma noin 81 000 MJ eli 81 GJ. Alla olevassa taulukossa 4 on esitetty muiden määrältään suurien palavien nesteiden tai kappaleiden palokuormat.

Taulukko 4: Työkoneen palavien nesteiden ja aineiden palokuormat.

Palava aine	Arvioitu määrä	Lämpöarvo (MJ/kg)	Arvioitu palokuorma (MJ)
Renkaat	3000 kg	27	81 000
Hydrauliöljy	320 l	42,85	13 712
Akseliöljy	98 l	42,85	4 199
Diesel	560 l	42,6	23 856
Yhteensä			122 767

49 kWh akkujen kokonaispalokuorma arvioituna Larsson et al. tutkimuksen mukaan noin 3500 MJ, eli 3,5 GJ. Pelkästään vertailtaessa polttoainetta ja akkuja keskenään polttoaineen palokuorma on lähes seitsemän kertaa suurempi. Akkujen palokuorma suhteutettaessa pelkästään renkaiden laskennalliseen palokuormaan, on akkujen osuus noin 4,3 %. Kun akkujen palokuormaa verrataan myös muihin palaviin aineisiin, on akkujen osuus 2,9 %. Laskelmassa ei ole huomioitu hydrauliletkuja eikä sähkökaapeleita. Rikhard Hansen on tutkimuksessaan inventoinut maanalaisen työkoneen palokuorman ja saanut arvioksi noin 76,2 GJ (Hansen, 2015). Poikkeamat tämän kyseisen työkoneen palokuorman inventaariosta tekee sen, että Hansenin tutkimuksessa esimerkiksi renkaiden massa ja polttoaineen määrä ovat puolet pienemmät. Renkaiden palokuormaksi Hansen on arvioinut 42 120 MJ ja polttoaineen 10 138 MJ. Vastaavat arvot tässä työkoneessa on 81 000 MJ ja 21 700 MJ.

6. PALAMISTUOTTEIDEN EROT ERI VOIMANLÄHTEILLÄ

6.1 Akkujen palamistuotteet

Tulipalossa palon voimakkuus, kuten paloteho ja sen aiheuttama lämpö, on oleellinen tekijä palon leviämisen ja sen sammuttamisen kannalta. Yksi tärkeä elementti on palamisesta vapautuvat myrkylliset kaasut. Palamisessa syntyy useita myrkyllisiä kemikaleja, jotka johtuvat palavan materiaalin palamiskelvottomista molekyyleistä. Tiedetään varsin hyvin, että tulipalon myrkyllisyys on hyvin monimutkainen aihe ja litium-akkujen myrkyllisyys lämpökarkaamisessa on vieläkin hankalampaa johtuen niiden spesifisestä kemioistaan verrattuna tavallisiin polttoaineisiin.

Amandine Lecocq et al. toteaa tutkimuksessaan, joka koskee kahden eri elektrolyytin LiPF_6 sekä LiFSI palamistuotteiden arviointia, että akkujen elektrolyytit ovat litiumakkujen heikoin lenkki. (Lecocq, et al., 2016). Lecocq et al. tutkimuksen taustana on Gebrekidan Gebreselassie Eshetu et al. tutkimus hiilipohjaisten elektrolyyttien käytöstä litiumakuissa keskittyen LiPF_6 ja LiFSI elektrolyytteihin. Heidän tutkimuksensa mukaan elektrolyyttien palamistuotteet eroavat toisistaan. LiPF_6 elektrolyytin palamistuotteita ovat CO_2 , CO, HCOH, CH_4 , C_2H_4 , THC, tuhka, HF ja SiF_4 . LiFSI elektrolyytin palamistuotteita ovat HF, SO_2 , HCN sekä NO. Tutkimuksen mukaan molempien elektrolyyttien palamistuotteissa on HF, mutta LiFSI elektrolyytin määrä on 3,6 kertaa pienempi. LiFSI elektrolyytin palamistuotteista suhteessa eniten esiintyvä tuote SO_2 . (Eshetu, et al., 2014). Tutkimuksessaan Lecocq et al. analysoivat CO:n kaasuntuottoa ja sen lisäksi LiPF_6 ja LiFSI suolojen palamisreaktiotuotteita, HF ja SO_2 , joiden tiedetään olevan ihmisille haitallisia. Tutkimusten mukaan myös CO:n tuoton määrään vaikuttaa akkujen lataustaso. Esimerkiksi LiPF_6 täyden latauksen CO tuotto on noin 0,02 g/s ja 50 % ladatulla noin 0,007 g/s. LiFSI akulla vastaavat arvot ovat 0,025 g/s ja 0,012 g/s. (Lecocq, et al., 2016)

Kaasupäästöissä on havaittu HF yhdisteitä molempien elektrolyyttien sekä LiPF_6 ja LiFSI osalta. Alla olevaan taulukkoon 5 on koottu tutkimuksen kuvaajasta molempien suolojen arvot eri latausasteilla. Tulokset ovat g/s.

Taulukko 5: Eri suolojen HF tuotto eri latausasteilla (Lecocq, et al., 2016).

Latausaste (SOC)	Suola	LiPF ₆	LiFSI
100 %		0,004	0,00007
50%		0,025	0,00012
0%		0,016	0,00022

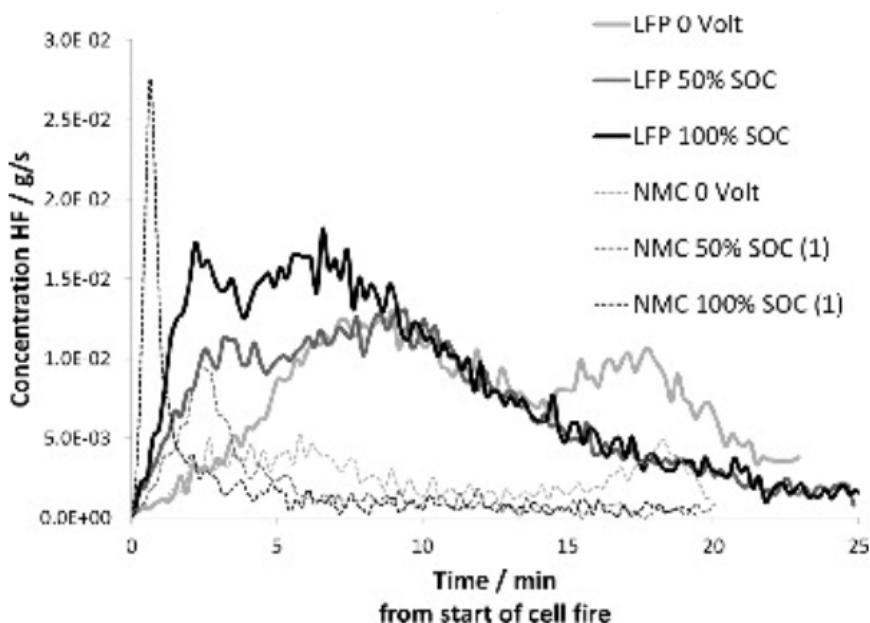
HF:n tuotossa on havaittavissa eroja erityisesti eri latausasteiden osalta. LiFSI elektrolyytin HF tuotto 0% latausasteella on korkeampi kuin 100% lataustasolla. LiPF₆ kohdalla saadut tulokset ovat päinvastaiset. CO tuotossa ei eri suolojen välillä ole eroja.

David Sturk et al. ovat tutkimuksessaan testanneet sähköautojen litiumakkuja tuottaakseen turvallisia työskentelytapoja sekä tuodakseen esille tärkeimpiä huomioon otettavia asioita niille, jotka ovat onnettomuuteen osallisia. Onnettomuuteen osallisilla tarkoitetaan sekä pelastushenkilöstöä että onnettomuuteen osallisia tai välittömästi sen läheisyydessä olevia ihmisiä. Tutkimuksessaan he altistavat eri akkuja ulkopuoliselle liekille. Akkuina he käyttävät tavallisille kuluttajille suunnattuja akkuja sekä sähköautoille tarkoitettuja akkupaketteja. Tutkimuksissaan he käyttivät kahta hyvin yleistä akkukemiala: LFP (litiumrautafosfaatti) ja NMC (litiumnikkelimangaanikobaalttioksidi). Anodeina edellä mainituissa ovat hiilianodit. Tutkimuksessa käytetyt akut olivat ns. pussikennoja. Kuvassa 15 on kuva erään valmistajan pussikennosta.

Tutkimustulokset kertovat, mikä vaikutus akkujen lataustasoilla on palotehoon sekä myös HF kaasun muodostumiseen. Tärkeimmät HF lähteet akuissa ovat orgaaninen liuos elektrolyytissä ja litiumsuola LiPF₆. Kuvassa 16 on esitetty HF vapautuminen ajan

**Kuva 15: kuva pussikennosta (BestGo, 2019).**

funktiona. Kuten näkyy, myös lataustasolla on merkitystä. Puolittaisessa latauksessa HF arvoissa näkyy piikkejä, mutta kokonaismäärässä ei ole merkittävää eroa. Toisaalta huomioitavan arvoista on, että NMC akkujen HF tuotto on huomattavasti pienempi kuin LFP akun pois lukien 100 % lataustason. (Sturk, et al., 2015)



Kuva 16: Eri akkujen HF tuotto eri latausasteilla (Sturk, et al., 2015).

Kun lämpökarkaaminen käynnistyy, sitä on käytännössä mahdotonta pysäyttää. Lämpökarkaaminen voi saada alkunsa hyvin spontaanisti joko sisäisestä tai ulkoisesta oikosulusta, ylilataamisesta, ulkoisesta tulipalosta tai mekaanisesta vauriosta. Ulkoisella tulipalolla tarkoitetaan tässä koneen muun osan aiheuttamaa lämpösäteilyä, jossa akkujen lämpötila nousee yli kriittisen arvon ja lämpökarkaaminen käynnistyy. Ulkoinen tulipalo voi olla vaikka jarruista syttynyt rengaspalo, jonka lämpösäteily voi akkujen sijainnista riippuen vaurioittaa akkuja. Lämpökarkaamisen seurauksena akku voi jossain vaiheessa syttyä palamaan tai räjähtää. Räjähtäminen on mahdollista, jos kennossa olevat kaasun purkausaukot ovat tukkeutuneet, jolloin kennon sisäinen paine pääsee kasvamaan liian suureksi. Räjähdys voi tapahtua, jos kyseessä on liejiömallinen tai tiukkaan pakattu pussiaku.

Litiumakkujen elektrolyytinä yleensä käytetään LiPF_6 (litiumheksafluorifosfaattia) tai muuta litium-suolaa, joka sisältää fluoria kuten aiemmin mainittu LiFSI . Useimmissa litiumakuissa käytetyn elektrolyytin pääkomponenttina on gammahydroksivoihappo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$), joka on palavaa ainetta. Lämmitessään noin 100-120 asteeseen elektrolyytti höyrystyy ja jossain vaiheessa purkautuu kennosta ulos. Höyryt joko syttyvät tai eivät

syty purkautuessaan ulos. Jos kaasut eivät syty purkautuessaan ne voivat syttyä myöhemmin, jolloin palamisreaktio voi olla hyvinkin nopeaa.

Taulukossa 6 esitettyjen akkujen A-E anodina oli hiilianodi. Katodina A:ssa oli Litiumkobolttioksidi (LCO) ja akuissa B:stä E:hen katodina oli litiumrautafosfaatti (LFP). Akun F elektroneina oli nikkelikobalttialumiinioksidi ja litiumalumiinititaniumfosfaatti. Akun G kemiasta ei testissä ollut tietoa. Kaikkien akkujen elektrolyytti sisälsi LiPF_6 suolaa.

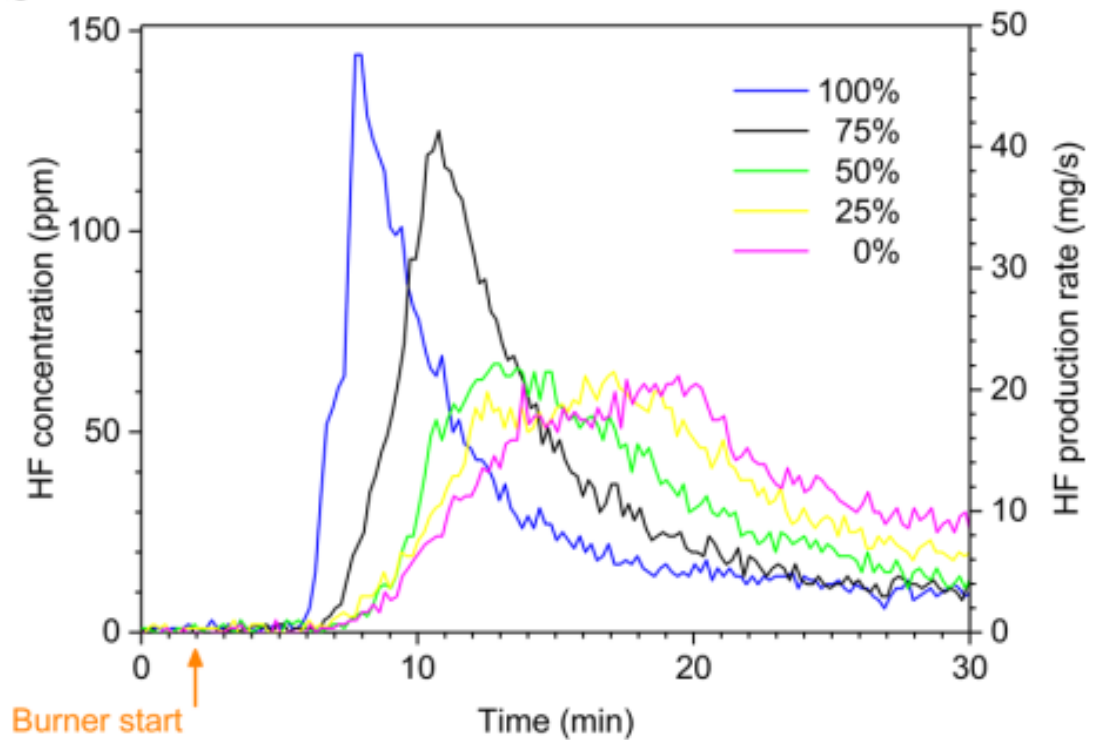
Taulukko 6: Testissä käytettyjen akkujen tarkemmat tiedot (Larsson, et al., 2017).

Akku	Akkujen määrä testissä	Tyyppi	Akun nimellinen kapasiteetti (Ah)	Akun nimellinen jännite (V)	kennon muoto
A	5-10	LCO (Li-CoO ₂)	6,8	3,75	Prismaattinen, kova kotelo
B	2	LFP (Li-FePO ₄)	20	3,2	Pussiakku
C	5	LFP (Li-FePO ₄)	7	3,2	Pussiakku
D	9	LFP (Li-FePO ₄)	3,2	3,2	Sylinteri
E	5	LFP (Li-FePO ₄)	8	3,3	Sylinteri
F	2	NCA-LAPT (LiNiCo-AlO ₂ -LiAl-TiPO ₄)	30	2,3	Pussiakku
G	2	Laptop pack	5,6	11,1	Sylinteri

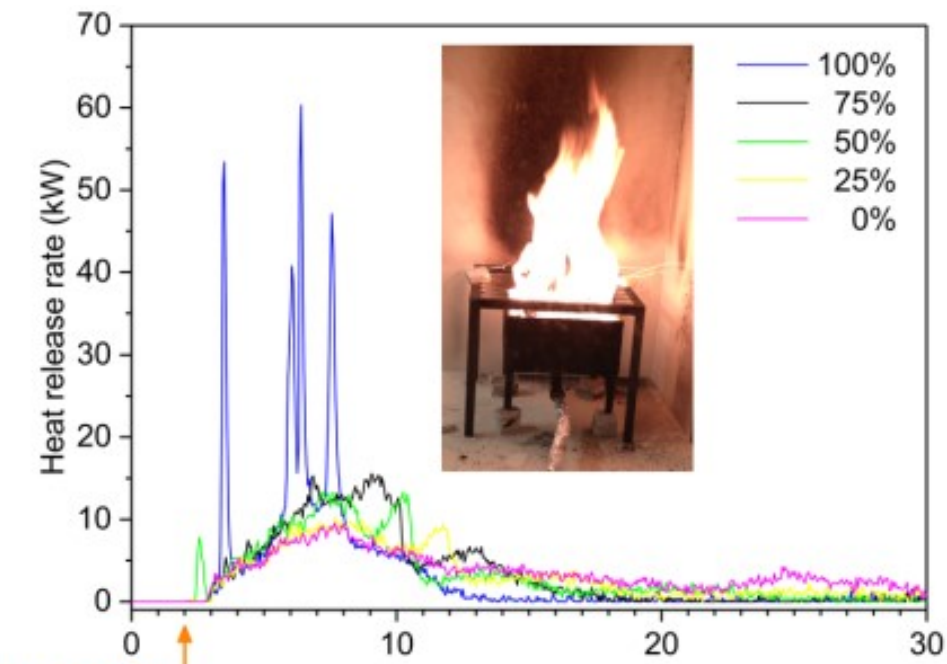
Akkuja kuumennettiin ulkoisella propaanipolttimella ja testissä olleiden akkujen latausaste oli 100 %, 75%, 50%, 25% ja 0%. Akkujen polttokokeessa mitattiin, mitä myrkyllisiä kaasuja akuista palaessaan syntyy. Tutkimuksessa pääpaino oli HF:n ja POF_3 mittauksissa, koska HF:n myrkyllisyys tunnetaan. POF_3 :n myrkyllisyyttä ei tiedetä, mutta sen arvioidaan olevan jopa myrkyllisempää kuin HF:n. Tosin POF_3 voi reagoida veden tai jonkun orgaanisen aineen kanssa muodostaen lopulta HF:ää. Kuvan 15 kuvaajan perusteella täyteen ladatun akun paloteho on huomattavasti korkeampi kuin muiden latausasteiden. Täyteen ladatun akun paloteho on noin 61...62 kW, kun taas 75% latausasteisen akun noin 15 kW. Latausasteen ollessa alle 75% ei merkittäviä eroja palotehossa enää ole. (Larsson, et al., 2017)

Kuvassa 17 HF:n tuotossa ei ole nähtävillä niin suuria eroja, mitä kuvassa 18 palotehon osalta on nähtävissä. Vaikka latausasteiden 100% ja 75% huiput ovat jopa merkittävästi

korkeammat kuin alemmilla latausasteilla, ei HF:n kokonaistuotossa ole kuitenkaan merkittävästi eroa.

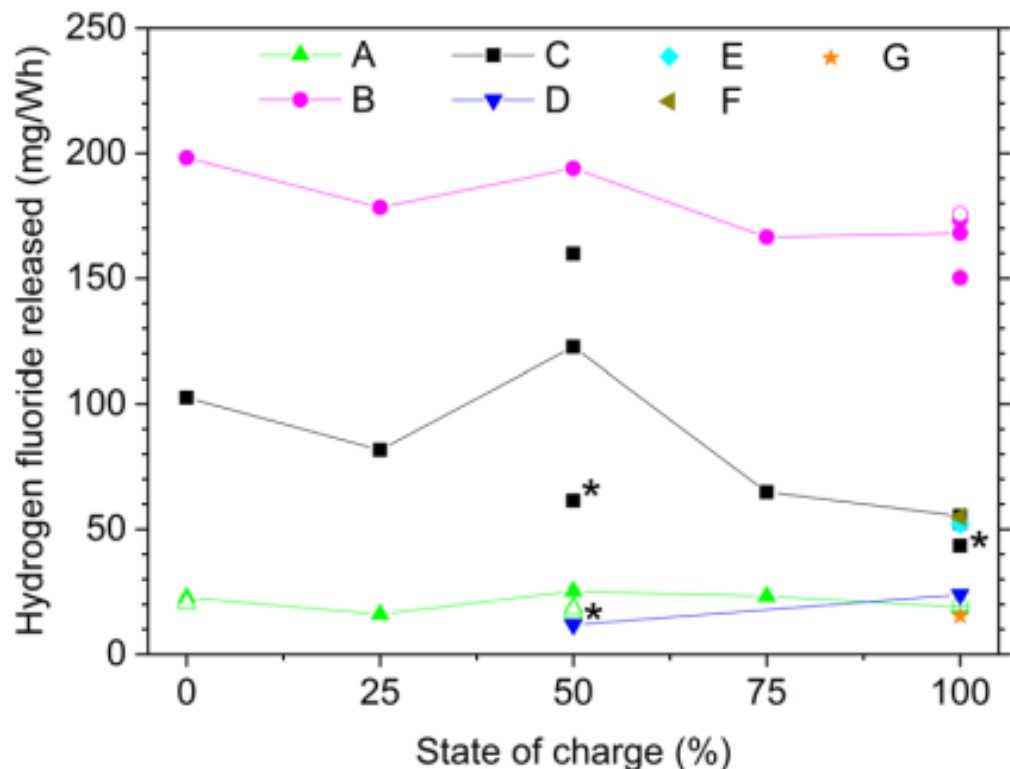


Kuva 17: Akku B:n HF:n tuotto eri latausasteissa (Larsson, et al., 2017).



B Kuva 18: Akku B:n palotehokäyrät eri latausasteilla (Larsson, et al., 2017).

Kuva 19 esittää HF:n kokonaistuoton, joka on normalisoitu akun energiakapasiteettia kohden, eli HF:n tuotto milligrammoissa wattituntia kohden. Normalisointi on tehty keskinäistä vertailua helpottamaan. Osan akkutyypin osalta HF:n tuloksia ei saatu tallennettua ollenkaan. Se voi johtua siitä, että pienen määrän vuoksi ne jäivät kulkematta mittalaitteeseen saakka. Kuvasta voidaan todeta, että akun ollessa tyhjä on HF:n tuotto suurempi. Toisaalta voidaan myös todeta varsinkin akku C:n osalta, että HF:n tuotto vaihtelee merkittävästi eri latausasteilla. Tuloksia voidaan käyttää akun HF:n tuoton alaja ylärajoina. Palotehokäyrästä on laskettu kokonaispaloteho.



Kuva 19: HF tuotto eri akkujen osalta. Tuotto on normalisoitu vastaamaan akun energia-kapasiteettia (Larsson, et al., 2017).

Taulukon 7 arvoja voidaan hyödyntää arvioitaessa tässä tutkimuksessa käytettyjen akkutyypin HF:n tuottoa sekä palotehoa. Se miksi puhun arvioinnista, johtuu siitä, että eri akkujen latausasteilla on merkitystä sekä palotehoon että myös HF kaasujen tuottoon. Tutkimuksessa on myös uusittu polttokokeet samoilla menetelmillä ja siinä saatujen tulosten perusteella kuviot eivät ole ns. yksi yhteen. Jos tarkempia arvoja haluttaisiin, pitäisi polttokokeet suorittaa riittävän monta kertaa ja eri latausasteilla. Toinen ongelma tulee todellisessa palotilanteessa, josta emme pysty ennustamaan, mikä on akkujen latausaste juuri sinä hetkenä, kun palo syttyy. Tästä syystä Andersson et al. saamia arvoja käytetään arviointiin.

Taulukko 7: Palotestin tulokset normalisoituina nimellisenergiatiheyteen eri latausasteilla.

Akku	Nimellinen energiatiheys (Wh)	Normalisoitu HF:n kokonais-tuotto	Normalisoitu maksimi paloteho (W/Wh)	Normalisoitu kokonaispaloteho (kJ/Wh)
A	128	15-25	243-729	17-19
B	128	150-198	78-633	45-50
C	112	43-160	116-491	66-75
D	92	12-24	207-315	27-30
E	132	52	235	50
F	138	55	384	50
G	124	15	460	28

6.2 Dieselmoottorien palamistuotteet

Lecocq et al. tutki täysin identtisten henkilöautojen palamista keskenään. Henkilöautojen voimanlähteet poikkesivat toisistaan. Toinen auto oli sähköauto ja toinen dieselkäyttöinen. Muuten autot olivat rakenteeltaan vastaavia. Henkilöautoja ei voida kuitenkaan verrata tämän työn keskipisteenä oleviin koneisiin. Saatavilla olevien tutkimusten vähäisen tai lähes olemattoman lukumäärän vuoksi, tehdään tiettyjä johtopäätöksiä Lecocq et al. tutkimuksesta.

Jättäen toistaiseksi huomioimatta Lecocq et al. tutkimuksen eri voimanlähteisten henkilöautojen palo-ominaisuuksia, keskitytään hetkeksi niihin seikkoihin, jotka tämän tutkimuksen työkonseissa selkeästi eroavat toisistaan. Energian lähteenä toimii diesel, joka on hiilipohjainen palava neste, joka palaessaan tuottaa myös ihmiselle haitallisia yhdisteitä. Andrews et al. on tutkimuksessaan julkaissut dieselin palamisessa syntyvien kaasujen tuoton. Poltetun dieselin määrä oli noin 600 g. Kaasuja he mittasivat FTIR laitteistolla ja havaitsivat dieselistä vapautuvan seuraavia aineita: NO₂, HCN, Bentseeni, Tolueneeni; 1,2,4-trimetyylibentseeni, ksyleeni, SO₂, formaldehydi, Akroleiini ja naftaliinia. Seuraavaan taulukkoon on kerätty heidän tutkimuksissaan löydetty kemikaalit ja niiden pitoisuudet tietyin ajoin. Toisessa tutkimuksessa on löydetty huomattava määrä enemmän kemikaaleja, mutta ne eivät ole tämän työn kannalta relevantteja. (Andrews, et al., 2005)

Taulukko 8: Dieselin palaessa vapautuneet kemikaalit (Andrews, et al., 2005).

Aika min.	typpi- oksi- sidi	vety- sy- anidi	Bent- seeni	Tolu- eeni	1,2,4- tri- me- tyyli- bent- seeni	Ksy- leeni	rik- ki- di- oksi- sidi	For- mal- de- hydit	Ak- ro- le- iini	Naf- ta- liini
2	4	6	27	13	1	0	3	23	1	7
5	4	22	78	29	0	0	12	79	3	24
10	4	13	53	14	0	0	12	66	5	17
AEGL 3 ppm/10 min	1 ²⁾	27 ¹⁾	9700 ¹⁾	13000 ¹⁾		7200 ¹⁾	30 ¹⁾	100 ¹⁾	6,2 ¹⁾	15 ³⁾
15	6	11	50	13	5	0	14	70	4	18
20	6	15	56	7	4	0	18	81	2	20
25	5	14	46	7	5	0	18	80	3	19
30	7	18	64	5	10	0	24	90	6	19

¹⁾ OVA-ohjeet²⁾ United States Environmental Protection Agency³⁾ Hazardous Substance Fact Sheet, New Jersey Department of health

Andrews et al. tutkimuksen perusteella voidaan todeta, että dieselin palamisessa syntyneistä yhdisteistä typpioksidi, syaanivety, formaldehydit ja akroleiini ylittää AEGL 3 raja-arvot. (Andrews, et al., 2005) AEGL 3 on raja, joka aiheuttaa kuoleman tai henkeä ukaavan terveyshaitan.

Truchot et al. on tutkinut mitä myrkyllisiä yhdisteitä autopaloissa syntyy. He toteavat, että CO ja CO₂ yhdisteistä löytyy kirjallisuutta, mutta muista myrkyllisistä yhdisteistä ei löydy kirjallisuutta. Sen vuoksi he tekivät polttokokeita, joissa he polttivat neljä autoa. Erillisessä osiossaan he selvittivät autojen osien eri palavien aineiden palamistuotteita. Palavat aineet olivat polttoaine, muoveja, renkaita ja sähköisiä komponentteja. (Truchot, et al., 2016) Alla olevassa taulukossa 9 on esitetty eri aineiden poltetut määrät sekä niiden päästökertoimet. Yksi polttoainekilo tuottaa 2,8 kg hiilidioksidia.

Taulukko 9: Eri aineiden palamistuotteita (Truchot, et al., 2016).

Poltettu määrä (kg)	Polttoaine 131	Muovit 48	Renkaat 49	Sähkökaapelit 36
CO ₂	2823	2034	1469	728
CO	31	20	42	9,1
HCl	-	2,2	0,2	2,1
HF	-	0,014	0,003	0,11
NO _x	1,2	5,0	2,8	2,5

Neljän auton täyden mittakaavan kokeessa mitattiin palamistuotteiden määriä. Poltetut autot olivat pieni kaupunkiauto, keskiluokan tavanomainen auto, ylemmän luokan auto sekä keskiluokan sähköauto. Ensimmäisen kolmen auton energialähteenä oli polttoaine, neljännen energialähteenä akut. Alla olevissa taulukossa 10 on esitetty polttokokeiden tulokset.

Taulukko 10: Neljän auton polttokokeiden tulokset.

	Auto 1	Auto 2
massahäviö (kg)	192	275
suhteellinen päästö %		
HCl	0,38 % (0,730 kg)	0,29 % (0,800 kg)
HF	0,12 % (0,230 kg)	0,11 % (0,303 kg)
HCN	0,03 % (0,058 kg)	0,02 % (0,055 kg)
CO ₂	96,54 % (185 kg)	96,95 % (266,6 kg)
CO	2,29 % (4,40 kg)	2,11 % (5,80 kg)
NO	0,13 % (0,250 kg)	0,10 % (0,275 kg)
NO ₂	0,06 % (0,115 kg)	0,06 % (0,165 kg)
SO ₂	-	

	Auto 3	Auto 4
massahäviö (kg)	262	278,5
suhteellinen päästö %		
HCl	0,33 % (0,865 kg)	0,30 % (0,835 kg)
HF	0,07 % (0,183 kg)	0,23 % (0,641 kg)
HCN	0,05 % (0,131 kg)	0,02 % (0,056 kg)
CO ₂	97,33 % (255 kg)	96,98 % (270 kg)
CO	1,94 % (5,08 kg)	1,83 % (5,10 kg)
NO	0,15 % (0,393 kg)	0,12 % (0,334 kg)
NO ₂		0,05 % (0,139 kg)
SO ₂	0,13 % (0,341 kg)	-

Taulukossa 10 kohdalla tulee huomioida, että esitetyt tulokset ovat suhteessa palaneen auton massahäviön tuloksiin. Palamistuotteet on jaettu sillä määrällä, kuinka paljon auton massa on hävinnyt palokokeen aikana. Taulukon lukujen perusteella voidaan todeta, että akku ei vaikuta myrkyllisten kaasujen päästöihin.

6.3 Palamistuotteet ja niiden vaarallisuus

Tulipaloissa syntyy aina ihmiselle myrkyllisiä kemikaaleja, riippuen siitä mikä materiaali palaa. Myrkyllisiä yhdisteitä syntyy myös epätäydellisessä palamisessa. Näiden erottelu ei ole tämän työn kannalta oleellista, vaan se, mitä yhdisteitä paloissa on saatu tutkittua. Tämä luku käsittelee tutkimuksissa esitettyjen yhdisteiden vaarallisuutta.

Akkupaloissa syntyviä palamistuotteita esiintyy yleisesti myös dieselkäyttöisten ajoneuvojen palamistuotteissa. Kirjallisuuslähteiden mukaan merkittävimpänä akkujen palamistuotteista on kuitenkin fluorivety (HF). Larsson et al. mukaan fluorivety voi aiheuttaa merkittävää vaaraa ihmisille, koska niiden haitallisuus tunnetaan (Larsson, et al., 2014). Kirjallisuudessa kemikaaleille on ilmoitettu altistumiselle vaaralliset raja-arvot. Fluorivedyn (HF) ja syanidivedyn (HCN) AEGL 3 10 minuutin raja-arvot ovat 170 ppm ja 27 ppm. Edellisten arvojen suhde on 6,3:1. Toisin sanoen HCN on 6,3 kertaa vaarallisempaa, kuin HF AEGL 3 pitoisuuksia ajatellen. Taulukossa 11 nähdään palossa syntyvien vaarallisten kemikaalien pitoisuuksien määrä massahäviötä kohden. Auton 4, joka edustaa sähköautoa, HF pitoisuus on 2,3 g/kg. Toinen taulukon 11 vaarallisista kemikaaleista on HCN. Auto nro 3 osalta tuotto on 0,5 g/kg. Pitoisuuksien näkökulmasta kemikaali HCN on vaarallisempi kuin HF AEGL 3 raja-arvojen perusteella. Auton nro 4 HF tuotto massahäviötä kohden on 2,3 g/kg. Suhdeluvun perusteella palossa raja-arvon ylittävään osuuteen tarvitaan HCN kemikaalia 0,36 g/kg, jolloin kemikaali ylittäisi AEGL 3 pitoisuuden raja-arvon. (Työterveyslaitos, 2019)

Taulukko 11: Eri kemikaalien tuotto massahäviötä kohden.

	Auto 1	Auto 2	Auto 3	Auto 4
tuotto g/kg kohti				
HCl	3,8 g/kg	2,91 g/kg	3,3 g/kg	3,0 g/kg
HF	1,2 g/kg	1,1 g/kg	0,7 g/kg	2,3 g/kg
HCN	0,3 g/kg	0,2 g/kg	0,5 g/kg	0,2 g/kg
CO ₂	963 g/kg	969 g/kg	973 g/kg	969 g/kg
CO	22,9 g/kg	21,09 g/kg	19,4 g/kg	18,31 g/kg

Tarkastellaan akkupaloissa hyvin yleisesti esiintyvää fluorivetyä (HF), joka on ihmiselle vaarallinen yhdiste. Muita palamistuotteita, joita litium kennojen palamista käsittelevissä tutkimuksissa on havaittu, ovat muun muassa CO, CO₂, POF₃, ja PF₅ (Larsson, et al., 2017). POF₃ yhdistettä löytyi Larsson et al. tutkimuksessa ainoastaan yhdestä litium kennoista lataustason ollessa 0 % (Larsson, et al., 2017). Larsson et al. viittaa tutkimukseensa lähteeseen, jonka arvion mukaan POF₃ yhdiste olisi vaarallisempi kuin HF, mutta myrkyllisyydestä kertovaa dataa ei POF₃ yhdisteestä ollut saatavilla. POF₃ yhdisteitä

esiintyy kuitenkin hyvin rajallisesti, mutta puutteellisen tiedon vuoksi sitä ei tässä tutkimuksessa käsitellä (Larsson, et al., 2017). PF_5 muuttuu lämmön vaikutuksesta HF kemikaaliksi (National Center for Biotechnology Information, 2019)

6.3.1 Fluorivety

Fluorivety (HF) on kaasu, joka on väritön ja vahva happo. Fluorivedyllä on tietty haju. Haju on hyvin vahva ja ärsyttävä. Hajulla on olemassa tietty kynnyks, joka antaa ihmiselle riittävän signaalin sen olevan terveydelle haitallista. Fluorivety on hyvin ärsyttävä ja syövyttävä aine. Se ärsyttää silmiä, ihoa ja nenäonteloita. Suuret pitoisuudet voivat kulkeutua keuhkoihin ja aiheuttaa keuhkopöhön sekä verenvuotoa. Fluorivety on tiheydeltään vastaavaa kuin ilma, joten fluorivety kulkeutuu ilmapirran mukana. Fluorivedyn joutuessa veden kanssa tekemisiin, se muuttuu fluorivetyhapoksi. Fluorivetyhappo on ilmaa raskaampi ja se painuu maanpinnalle (Chemicalbook Scientific Ltd., 2018). Fluorivetyhappo laskeutuu maanpinnalle ilmaa raskaamman tiheydensä vuoksi. Maaperässä, riippuen maan Ph-arvosta, fluorivety sitoutuu maa-ainekseen tai muodostuu maaperässä alumiinifluorosilikaatiksi tai kalsiumfluoridiksi (Chemicalbook Scientific Ltd., 2018)

Raja-arvot ärsyttävistä, tappavista ja lähes tappavista ovat peräisin nisäkkäillä tehdyistä eläinkokeista. Kirjallisuuslähteiden mukaan kokeita on suoritettu ainakin jo vuonna 1934. Tutkimustietoja pidettiin riittävinä kolmen luokituksen saamiseksi viidelle eri altistusjaksolle. Useita kuolemaan johtaneita onnettomuuksia on tutkittu, mutta niiden pitoisuuksista ei ole tarkkaa tietoa. Näissä onnettomuuksissa altistumiset ovat tapahtuneet iholle joutuneesta fluorivetyhaposta sekä fluorivedyn joutuessa hengitysteihin. Ruumiinavauksessa kuolemaan johtaneiksi syiksi on todettu keuhkopöhö sekä rytmihäiriöt. Rytmihäiriöt ovat johtuneet veren kalsium- ja magnesiumpitoisuuksien alhaisuudesta. Fluorivety sitoo sekä kalsiumia että magnesiumia. Hengitettäessä ilmaa, joka sisältää fluorivetyä, fluorivety kulkeutuu keuhkojen kautta verenkiertoon. Siitä ei kuitenkaan ole tietoa, kuinka nopeasti tämä tapahtuu. Ainoastaan hengitysteiden kautta kuolemaan johtavista tapauksista ei kuitenkaan ole tietoa. Ihon joutuessa kosketuksiin fluorivedyn kanssa, imeytyy se verenkiertoon. Se kuinka paljon sitä pääsee verenkiertoon, riippuu fluorivedyn pitoisuudesta ja kuinka kauan se on ehtinyt vaikuttaa ihon pinnalla. Kuten hengitettynä, osa siitä poistuu virtsan mukana ja loput varastoituvat luihin ja hampaisiin (The National Academy of Sciences, 2004)

Eläinkokeissa osalle rotista oli laitettu suukappale ja osalle endotrakeaalinen putki. Näiden tarkoitus oli saada osa rotista hengittämään suun kautta ja osa nenän kautta. Mo-

lemmat ryhmät altistettiin samalle pitoisuudelle ja yhtä pitkäksi aikaa. Suun kautta hengittäneiden kuolleisuus oli 25 % ja nenän kautta kuolleita ei ollut yhtään. Tutkimukset ovat osoittaneet, että fluorivedyn kulkeutuminen elimistöön suun kautta, on vaarallisempaa kuin nenän kautta kulkeutunut. (The National Academy of Sciences, 2004) Ihmisen realistinen hengitystapa ärsyttävissä olosuhteissa on suun kautta stressitilassa. Fluorivedyn ärsyttävä haju saa ihmisen vaistomaisesti hengittämään suun kautta. (National Center for Biotechnology Information, 2019)

National research council on määrittänyt raja-arvot pitoisuuksille. Pitoisuudet ovat jaoteltu kolmeen AEGL (Acute Exposure Guideline Levels) luokkaan. Luokitus on pitoisuuksille, jotka eivät ole vammauttavia, tai ovat vammauttavia tai ovat kuolettavia. Alla olevassa taulukossa on esitetty altistumisen kesto sekä luokka. Taulukossa 12 olevat pitoisuudet ovat ppm ja mg/m³, joista jälkimmäinen on esitetty sulkeissa.

Taulukko 12: HF pitoisuuksien raja-arvot AEGL luokituksen mukaisesti eri altistusajoille – ppm (mg/m³).

	10 min	30 min	1 h	4 h	8 h
AEGL-1 (ei vammauttava)	1,0 (0,8)	1,0 (0,8)	1,0 (0,8)	1,0 (0,8)	1,0 (0,8)
AEGL-2 (vammauttava)	95 (78)	34 (28)	24 (20)	12 (9,8)	12 (9,8)
AEGL-3 (kuolettava)	170 (139)	62 (51)	44 (36)	22 (18)	22 (18)

6.3.2 Vetysyanidi HCN

Syaanivety on alle 26,7 asteessa nestemäisessä muodossa ja kaasun muodossa yli 26,7 asteen lämpötilassa. Syaanivedyllä on ominaistuuksunsa, jonka tuoksua jotkin kuvaavat vanhan lenkkarin hajuksi. Elimistöön joutuessaan syaanivety estää happimolekyylien toiminnan lähes jokaisessa elimessä. Sillä on koko elimistöä koskeva vaikutus ja varsinkin niillä elimillä, jotka ovat herkkiä alhaiselle happitasolle kuten aivot, sydän ja verisuonet ja keuhkot. (National Center for Biotechnology Information, 2019) Syaanivedyn haitalliset raja-arvo ovat esitettynä taulukossa 13.

Taulukko 13: Syaanimidyn AEGL raja-arvot. (United States Environmental Protection Agency, 2019)

Hydrogen cyanide 74-90-8 (Final)					
	10 min	30 min	60 min	4 hr	8 hr
ppm					
AEGL 1	2.5	2.5	2.0	1.3	1.0
AEGL 2	17	10	7.1	3.5	2.5
AEGL 3	27	21	15	8.6	6.6

Syaanimidyn tappava pitoisuus 10 minuutin altistumisessa on 27 ppm. Syaanimidyn muuntokerroin on $1 \text{ mg/m}^3 = 0,91 \text{ ppm}$ (Työterveyslaitos, 2019). Syaanimidi on ihmiselle erittäin vaarallinen.

7. HENKILÖTURVALLISUUS TEESSA

PALOTILAN-

Akkukäyttöisen laitteen tulipalo aiheuttaa riskejä koneen kuljettajalle sekä niille, jotka tulevat sitä sammuttamaan. Oli kyseessä akku- tai polttomoottorikäyttöinen kone, sen palaminen näyttää samalta: on savua, liekkejä sekä lämpöä. Se näyttää samalta myös palon sammuttajille, vaikkei se sitä ole.

Akkutoimisten koneiden paloteho ei tutkimukseni mukaan juurikaan poikkea polttomoottorikäyttöisen koneen palotehosta, joten lämpösäteily ei ole sammuttamisen esteenä. Akku- ja dieselukäyttöisten koneiden merkittävimmät palamiseen liittyvät erot ovat kemiallisen reaktion pysäyttämisen sekä palossa vapautuvien myrkyllisten kaasujen määrässä. Kemiallista reaktiota kennossa voi olla vaikeaa saada pysäytettyä, johtuen akkupaketin rakenteesta sekä sen sijainnista ajoneuvossa. Akkupaketit saattavat rakenteellisista syistä olla sijoitettuna hyvinkin syvälle ajoneuvossa, joka vaikeuttaa niiden sammuttamista. Näkyvät liekit saadaan helposti sammutettua, mutta akkupaloissa on erityisen tärkeää muistaa niiden jäähdyttämisen jatkaminen. Jos akut palavat liekillä, on tutkimukseni mukaan todennäköistä, että kennon tai kennojen lämpötila on noussut pisteeseen, että elektrolyytti muodostaa kaasua ja kennon sisäisen paineen nousua. Kennon paine purkautuu turvaventtiilistä hallitusti ulos. Tässä vaiheessa eristin voi vielä estää anodin ja katodin keskinäisen kontaktin, jolloin lämpökarkaaminen voi jäädä syntymättä. Lämpökarkaaminen muihin kennoihin voidaan saada estettyä sillä, että reaktiosta saadaan lämpöä poistettua. Lämmön poistamiseen soveltuu tutkimusten mukaan parhaiten vesi. Vesi tulisi saada kontaktiin akkupaketin tai kennojen kanssa, jolloin lämpö saadaan parhaiten poistettua.

7.1 Sammutusaineet ja menetelmät

Litiumakkujen sammuttamiseen on olemassa monia eri sammutusaineita, kuten kuivat kemikaalit, hiilidioksidisammuttimet, sammutusvaahto, vesi, halonit (joita ei Suomessa saa käyttää) ja jauheet. Kaikilla edellä mainituilla liekit saadaan sammutettua.

Akkujen sammuttamisessa on kaksi eri vaihetta. Ensimmäinen on liekkien sammuttaminen ja toinen on akkujen jäähdyttäminen. Akkujen lämpötilan ollessa avoliekkien sammuttamisen jälkeen vielä korkea, on mahdollista, että akut syttyvät uudelleen palamaan

liekillä. Vuonna 2013 Fire Protection Research Foundation teki täyden mittakaavan palokeen henkilöautolle. Yhdessä testissä akku syttyi uudelleen palamaan 22 tuntia liekien sammuttamisen jälkeen. (Long, et al., 2013) Kaliforniassa 2017 autopalossa palomiehet päättivät käyttää sammuttamiseen hiilidioksidisammutinta sen varalta, etteivät saisi sammuttamisesta sähköiskua. Hiilidioksidisammutin toimi hyvin ja palomiehet saivat liekit sammumaan. Andrew Klock, NFPA (National Fire Protection Association) vanhempi projektipäällikkö totesi, että vesi olisi ollut ihan hyvä sammutin. Klock totesi myös, että NFPA:n suositus autopalon sammuttamiseen, oli sitten kyseessä tavallinen polttomootoriauto tai sähköauto, he suosittelivat vettä. NFPA on testannut korkeajännitteisiä litiumakkujen sekä nikkelimetallihybridiakkujen sammuttamista vedellä ja kaikissa tapauksissa se on todettu turvalliseksi sammutusmenetelmäksi. (Niland, 2017)

Akkupaketit ovat rakenteeltaan yleensä hyvin suojattuja muun muassa iskuja sekä myös vettä vastaan. Vesi voi aiheuttaa akkupaketissa oikosulun, joka taasen johtaa lämpökarkaamiseen, joka voi ilmentyä tulipalona tai mahdollisesti pienenä räjähdysenä. Sammutusaineista on esitetty monenlaisia näkemyksiä eri lähteissä. Käytännössä näkyvät liekit saadaan sammumaan, mutta kennon sisäistä kemiallista reaktiota ei pysty pysäyttämään, mutta lämpötilan nousu voidaan mahdollisesti pysäyttää. Reaktio jatkuu niin kauan, kunnes se on löytänyt tasapainotilansa.

Sammutusaineena vesi on luonnollisesti halvin ja tehokaskin sammutin. Vesi sitoo esimerkiksi itseensä HF yhdisteitä, jolloin niiden pitoisuus niiden lähteiden läheisyydessä saadaan laskemaan. Pitoisuuksien määrään ei tämän tutkimuksen avulla saada vastausta, vaan sitä pitäisi tutkia erillisenä tutkimuksena. Vedellä voidaan sammuttaa näkyvät liekit, mutta akuston sisälle vettä ei välttämättä saada. Vaikka vesi sinne saadaankin, voi seurauksena olla oikosulku ja sen kautta lämpökarkaamiseen.

Consolidated Edison and NYSEDA on tehnyt kirjallisen tutkimuksen energiavarastojen paloturvallisuudesta. Tutkimuksessaan he suosittelivat alkusammuttamiseen kaasuun perustuvaa menetelmää, jota on turvattu vesipohjaisella sammutteella. (Consolidated Edison and NYSEDA, 2017)

7.2 Kuljettajan toiminta

Kuljettajan ensimmäinen tehtävä olisi nopeasti arvioida, missä alkupalo sijaitsee. Alkupalo on paikka, missä palo ensimmäisenä syttyy. Alkupalon ollessa akkupaketissa tai akkujen läheisyydessä, on kuljettajan viipymättä poistuttava ja varoitettava muita vaarassa olevia. Akuista purkautuva kaasu sisältää fluorivetyä (HF), jonka vaarallisuus tie-

detään. Alkupalon ollessa jossain muualla kuin akustossa, tulisi kuljettajan aloittaa alkusammutus, kuitenkin vaarantamatta omaa terveyttään. Kuljettajalle tulee olla ohjeet, miten eri tilanteissa tulee toimia. Oikeaa toimintamallia on syytä harjoitella. Alkusammutustoimet voivat vaihdella laitteen ja ympäristön vuoksi, joten on noudatettava annettuja ohjeita ja toimintamalleja. Kuljettajan on varoitettava muita alueella olevia. Kuljettajalla sekä muilla olisi hyvä olla henkilökohtainen hengityssuojain, jossa olisi fluorivedylle soveltuva suodatin. Hengityssuojaimeksi kannattaa valita kokokasvomaski, koska fluorivety ärsyttää silmiä ja voi aiheuttaa niihin pysyviä vaurioita. Drägerin sivustolla on laskentakaava, jolla voidaan laskea suodattimelle suurin sallittu pitoisuus. Suurin sallittu pitoisuus lasketaan kertomalla nimellinen suojakerroin työperäisen altistuksen raja-arvolla. Kokokasvomaskin nimellinen suojakerroin on 2000 ja fluorivedyn nimellinen raja-arvo on työterveyslaitoksen ohjeen mukaan 3 ppm 15 minuutin altistukselle. Tämän laskukaavan mukaan suurin sallittu pitoisuus suodattimelle on 6000 ppm (Dräger, 2015). Suodattimen suojakerroin antaa riittävän suojan alkuvaiheessa evakuoinnille, vaikka akuista vapautuisikin fluorivetyä. On hyvin epätodennäköistä, että akkupaketin kaikissa kennoissa tapahtuu lämpökarkaaminen samanaikaisesti.

Kuljettajan tai muiden henkilöiden olisi tärkeä varmistaa tieto sammuttajille, että kyseessä on akkukäyttöinen työkone, jonka voimanlähteenä ovat akut. Laitteista olisi hyvä olla koottuna tärkeimmät huomioitavat asiat sammuttamisessa, kuten:

- yleiskuva koneesta ja tärkeimpien sammuttamista ja sammuttajien turvallisuutta lisäävien komponenttien sijainneista
- akkupakettien sijainti koneessa
- onko avattavia luokkuja, joiden kautta ne saadaan näkyville (jos sellaisia on)
- akkupakettien jäähdyttämistä auttavat rakenteelliset ratkaisut (jos sellaisia on)
- sammuttajien tarvittavat suojavaarusteet sekä mahdolliset lisälaitteet (kaasumittarit: HF, HCl, CO etc.)

Akuista palaessaan muodostuvan HF kaasun pitoisuuksien määrästä ilmassa ei vähäisten tutkimusten vuoksi voida antaa kovin varmaa tietoa.

7.3 Sammuttajien toiminta

Sammuttajien eli palomiesten, olivat he sitten kaivoksen oma tai kunnallinen toimija, on syytä tiedostaa, että kyseessä on akkukäyttöinen kulkuneuvo jolloin akkuja on huomattavasti enemmän kuin tavallisessa polttomoottoriautossa. Varusteina tulee olla paineilmahengityssuojain ja kemikaalisuojapuku varsinkin, jos kyseessä on kaivosmainen tila

ja ilmassa olevan HF pitoisuuden määrästä ei ole tietoa. Considerations for ESS Fire SAfety loppuraportin mukaan tavanomainen sammutusasu voi olla riittävä suoja akku-paloissa syntyviä myrkyllisiä kaasuja vastaan. (Consolidated Edison and NYSERDA, 2017) Sammutusasan soveltuvuutta ei voida kuitenkaan yleistää, vaan tulee tuotekoh-taisesti selvittää niiden soveltuvuus kyseisille yhdisteille. Sammuttajilla olisi hyvä olla mu-kana kaasuilmaisim, joka varoittaa ilmassa olevista HF pitoisuuksista ja hälyttäisi tietyn raja-arvon ylittyessä.

Sammuttamisen jälkeen on käytössä olleet sammutusvarusteet, mukaan lukien paineil-malaitteet, käsiteltävä kontaminoitumisen vuoksi. Sammutustoiminnan aikana palosta vapautuvat savukaasut ja kemikaaliyhdisteet tarttuvat sammuttajien vaatteisiin ja varus-teisiin. Kun varusteet ja hengityssuojaimet riisutaan, vaatteista irtoaa näitä yhdisteitä, joita kulkeutuu hengityselimiin. Kuten myös tavallisen tulipalon jälkeen, on varsinkin ak-kukäyttöisen ajoneuvon sammuttamisen jälkeen huolehdittava erityisesti siitä, että sa-vulle altistuneet varusteet riisutaan siten, että viimeisenä varusteena riisutaan hengitys-suojain. Sammutuksessa käytettyjen varusteiden huolto on viime vuosina yleistynyt käy-tännössä kaikkien tulipalojen jälkeen, joten toimenpiteenä se on tuttu. Kaikki varusteet sijoitetaan tiiviiseen pakkaukseen, joko laatikkoon, tynnyriin tai jätessäkkeihin, jotta va-rusteista ei hengitysilmaan vapaudu myrkyllisiä yhdisteitä. Edellä esitetty toimintamalli on otettu käyttöön kaikissa rajatun tilan paloissa jälkitoimenpiteinä.

Vaikka näkyvät liekit saadaankin suhteellisen helposti sammumaan, täytyy kuitenkin huomioida, että syttymislähteestä riippuen tai palon leviämisestä riippuen akkujen läm-möntuotto saattaa olla vielä hyvinkin aktiivista. Toisin sanoen, akuista voi niiden vaurioi-tumisasteen mukaan purkautua syttymiskelpoisia kaasuja tai myrkyllisiä kaasuja. Elekt-rolyyttistä riippuen kaasun purkautuminen voi alkaa jo 68 celsius asteessa. Akkukäyttöi-sen työkoneen sammuttamisessa on erityisen tärkeää, että akkupakettien lämpötilaa tarkkaillaan esimerkiksi lämpökameran avulla. Lämpökameralla saadaan suuntaa an-tava tieto akkupaketin lämpötilasta. Jos voidaan jo alkuvaiheessa todeta, että palo ei ole vahingoittanut akkuja, eli akkupaketin lämpötila ei ole yli 68 asteen, voidaan kohtalaisella varmuudella arvioida sen olevan säilynyt lämmön vaikutukselta. Jos akkupaketin lämpö-tila on normaalin lämpötilan yläpuolella, on syytä pitää henkilökohtaiset suojaimet päällä, erityisesti hengityssuojain. Sammuttamisen jälkeen sammuttajien päällä olleet varusteet tulee sijoittaa suljettuun säilöön jatkotoimenpiteitä varten. Sammutusasujen huokoinen materiaali on otollinen paikka erilaisille yhdisteille tarttua. Sen vuoksi olisi suositeltavaa käyttää kemikaalisuojapukua.

7.4 Turvalliseksi toteaminen

Palon sammuttamisen jälkeen työkone on syytä siirtää pois kaivoksesta. Syy siirtämiselle on se, että vioittuneet akut saattavat syttyä uudelleen palamaan ja niistä vapautuvat myrkylliset kaasut aiheuttavat uudelleen vaaratilanteen työntekijöille. Tietysti kaivoksessa tai tunnelissa seisova kone estää myös työn jatkumisen. Ennen siirtämistä on huomioitava muutama keskeinen tekijä koneen turvalliseksi toteamiseksi:

- ympäröivän tilan terveydelle haitallisten yhdisteiden pitoisuus
- akkujen lämpötila

Kun kone on siirretty turvaan, esimerkiksi ulkoilmaan, koneen turvalliseksi toteaminen tapahtuu akkujen lämpötilan mittaamisella ja seuraamisella. Kun akkujen lämpötila sen jokaisessa kennossa, tai akkupaketissa, on normaalin lämpötilan alueella ja ulkoinen virtapiiri on katkaistu, teoriassa akkujen ei pitäisi enää syttyä uudelleen palamaan. Normaalina lämpötilana voidaan pitää valmistajan ilmoittamaa käyttöalueen lämpötilaa. Turvallisena lämpötilarajana voidaan kirjallisuuden mukaan pitää noin 68 celsiusastetta, ellei tarkempaa tietoa kyseisen akkutyypin lämpötilarajoista ole tiedossa. Yksittäisten kennojen lämpötilan seuranta voi olla haastavaa akkupaketin kokonaisrakenteesta johtuen. Kuten aiemmin on tullut esille, on akuilla kriittinen lämpötilaraja, jonka jälkeen akkujen lämpökarkaaminen alkaa. Edellä mainittu lämpötila 68 astetta on kuitenkin huomattavasti matalampi kuin lämpötila, jossa lämpökarkaaminen alkaa.

7.5 Jatkokäsittely

Akkukäyttöisen palaneen työkoneen jatkokäsittely poikkeaa hieman tavallisesta polttomoottorikäyttöisestä koneesta. Akkukäyttöisen koneen akusto voi syttyä uudelleen palamaan vielä tuntienkin kuluttua sammuttamisesta. Best Practices for Emergency Response to Incidents Involving Electric Vehicles Battery Hazards tutkimuksessaan totesivat yhden akuista syttyneen vielä 22 tuntia sammuttamisen jälkeen (Long, et al., 2013). Tämän vuoksi akkukäyttöinen kone tulee siirtää sellaiseen paikkaan, jossa se voi vaaraa aiheuttamatta syttyä palamaan. Käytännössä riittää, että se viedään ulos riittävän etäälle palavista materiaaleista. Ulkoilma on senkin vuoksi hyvä, että uudelleen syttymisessä akuista vapautuu myrkyllisiä kemikaaleja, jotka pääsevät leviämään ilmaan. Suljetussa tilassa ne aiheuttaisivat uuden vaaratilanteen rajatussa tilassa olevien korkeiden pitoisuuksien vuoksi.

Akkujen lämpötilan ollessa alle 68 asteen ei akuista purkaudu myrkyllisiä kaasuja. Sen vuoksi mitään erityisiä toimenpiteitä jatkon kannalle ei tarvitse suunnitella. Palaneet akut tulee toimittaa jälleenkäsittelylaitokselle sen jälkeen, kun ne on turvallisiksi todettu.

7.6 Varautuminen akkupalloon

Tutkimuksessa esiin tulleiden seikkojen johdosta tulisi työntekijöiden ja sammuttajien turvaksi laatia toimintaohjeet. Akkukäyttöisten työkonoiden kuljettajat tulisi kouluttaa toimimaan tilanteessa, mikäli kyseinen kone syttyy palamaan. Akkujen palamistuotteiden vaarallisuus tulee tiedostaa, jolloin poistuminen mahdollisimman etäälle koneen luota on ensiarvoisen tärkeää varsinkin silloin, kun alkupalo sijaitsee energialähteessä tai sen lähistöllä. Sitä mikä on riittävän etäällä, ei voida tarkkaan sanoa, koska fluorivedyn kulkemisesta ilmassa ei löydy kirjallista tietoa. Oli palamistuotteet lähtöisin mistä tahansa koneen palavasta osasta, sisältävät ne ihmiselle vaarallisia yhdisteitä. Yleisenä sääntönä voidaan todeta riittävän etäällä olevan etäisyys, johon savu ei ulotu. Riittävän turvallisena paikkana voi toimia myös pelastautumiskontin. Huomioiden akkujen pitkän palamisprosessin ja savuntuoton, tulee se huomioida pelastautumiskontin varailman kapasiteetissa.

Sammutusmiesten turvaksi tulisi kaivokseen johtavalle sammutusreitille tehdä laitekohmainen ohje, jossa olisi esitetty koneessa sijaitsevan akkupaketin sijainti. Sijainti tulisi esittää kuvattuna koneen päältä sekä sivusta. Ohjeessa tulisi olla myös käytetyn akkutyypin palossa vapautuvien vaarallisten yhdisteiden nimet, joka helpottaisi sammuttajien varautumista kyseiseen yhdisteeseen. Sammuttajille tulisi olla antaa mukaan kyseisiä yhdisteitä tunnistavat mittalaitteet, jotka varoittavat raja-arvojen ylittämisestä. Ohjeessa tulisi olla myös kaivoksen kulkureitit sekä mahdolliset pakopaikat. Jäähdyttämistä helpottavien luukkujen avauspaikat ja avausmekanismit tulisi myös esittää, mikäli sellaisia on. Tämä helpottaisi veden saamisen akkupakettiin jäähdyttämistä varten.

Koneiden suunnittelussa tulisi huomioida akkupakettien sijoittelu sekä tarvittaessa niiden jäähdytys vedellä. Mikäli akkupaketti sijoitetaan syvälle koneeseen, voisi yksi jäähdytystä helpottava ratkaisu olla koneeseen asennettu kuivaputki. Kuivaputki voisi olla esimerkiksi koneen ulkopuolella oleva kahden tuuman kynsiliitin, johon sammuttajat voisivat kytkeä letkun kiinni. Kuivaputki johtaisi akkupaketin lähelle, sellaiseen paikkaan, joka ohjaisi veden optimaaliseen paikkaan parhaan jäähdytystuloksen aikaan saamiseksi.

8. JOHTOPÄÄTELMÄT

Tämän tutkimuksen kolme kysymystä olivat:

- miten eri voimanlähteillä toimivien koneiden palokuormat eroavat toisistaan,
- miten akkukäyttöisten ja polttomoottorikäyttöisten palamistuotteet eroavat toisistaan ja
- mitä erityistä akkutoimisten koneiden palamisessa on huomioitava työntekijöiden ja sammutusmiesten turvallisuuden suhteen.

Tehdyn tutkimuksen perustella voidaan todeta, että akkukäyttöisten työkoneneiden palokuorma on pienempi kuin polttomoottorikäyttöisten työkoneneiden. Kun akkujen palokuorma suhteutetaan laitteen kokonaispalokuormaan, on se alle 3 %. Yksi mielenkiintoinen näkökulma on verrata akkupaketin palokuormaa niihin palaviin aineisiin, joita dieselkoneessa on sekä erotukseen niiden aineiden määrässä, joita akkukoneessa on vähemmän. Huomioiden aineiden erotus sekä aineet, joita akkukoneessa ei ole, palokuorma on dieselkoneessa noin 33,8 GJ kun akkujen palokuormaksi arvioidaan 3,5 GJ. Toisin sanoen ero on lähes 10 kertainen.

Lecocq et al. (Lecocq, et al., 2012) osoitti tutkimuksissaan, jossa koepoltettiin kaksi identtistä, eri energialähteellä toimivaa autoa, että sähkökäyttöisen auton paloteho sekä kokonaislämmöntuotto on pienempi kuin perinteisen polttomoottorikäyttöisen ajoneuvon. Tutkimukseni tulokset palotehon osalta vastaavat kirjallisuudessa (Lecocq, et al., 2012) esitettyjä, että sähkökäyttöisen ajoneuvon palokuorma on pienempi vaikkakin Lecocq et al. käytti polttokokeessa henkilöautoja.

Lam et al. Fires in Vehicles (Lam, et al., 2016) – FIVE 2016 konferenssissa esitetyssä tutkimuksessa on koepoltettu myös sähkökäyttöisiä, polttomoottorikäyttöisiä ja hybridi-autoja. Autot eivät olleet identtisiä, mutta kokoluokaltaan lähes samankaltaisia. Tutkimuksen mukaan palotehon huiput olivat polttomoottoriautoissa sähköautoja korkeammat, mutta kokonaispalokuorman osalta tilasto näyttää autokoko A:n osalta siltä, että polttomoottoriauton kokonaispalokuorma on korkeampi. Tutkijat esittävät tälle erolle, joka on prosentuaalisesti hyvin merkittävä ollen 33 % yhdeksi tekijäksi sen, että polttomoottorikäyttöinen auto oli hieman sähköautoa pienempi. Automallin B kohdalla kokonaispalokuorman osalta tulokset ovat toisin päin. B:n osalta sähköauton kokonaispalokuorma on pienempi kuin polttomoottorikäyttöisen. (Lam, et al., 2016) Lecocq et al. ja Lam et al. tutkimusten tulokset ovat keskenään osittain ristiriidassa. Tämä voi selittyä eri

tutkimusmenetelmistä sekä koeolosuhteista. Lisää tutkimuksia tarvitaan, että edellä mainittuja tutkimuksia voidaan verrata keskenään. Samoin myös lisää tutkimuksia tarvitaan, joissa identtisiä työkoneita poltetaan keskenään. Nyt saatavilla olevat tutkimustulokset eivät anna täysin yksiselitteistä vastausta.

Palamistuotteiden osalta merkittävin havainto löytyy akkujen korkeasta HF yhdisteiden tuotosta huomioiden yhdisteen myrkyllisyys. Fluorivety voi aiheuttaa vammoja silmiin, hengityselimiin sekä ihoon. Pitoisuuksien raja-arvot ovat esitetty sivulla 39. Kulkeutumisreittejä ovat hengitysilma, nauttiminen suun kautta tai ihon kautta imeytyminen. (PubChem, 2019) Lecocq et al. sekä Truchot et al. ovat havainneet HF:n tuottoa myös polttomootorikäyttöisen auton koepoltossa. HF:n tuotto on sähkökäyttöisissä ajoneuvoissa korkeampi kuin polttomootorikäyttöisissä ajoneuvoissa. HF:n lähteitä ovat Truchot et al. tutkimuksen mukaan muovit, renkaat ja sähkökaapelit. HF kemikaali on ihmiselle vaarallinen kemikaali kuten myös syaanivety (HCN). Työterveyslaitoksen OVA-ohjeen sekä EPA:n mukaan kuoleman aiheuttamat raja-arvot 10 minuutin altistumisessa ovat HF 170 ja HCN 27. HCN-pitoisuuden kuoleman aiheuttama raja on huomattavasti alhaisempi kuin HF:n. Truchot et al. tutkimuksissa osa autoista tuotti palaessaan korkeamman pitoisuuden HCN:n osalta kuin HF:n, jos pitoisuudet suhteutetaan raja-arvoihin. Fluorivety muuttuu fluorivetyhapoksi joutuessaan ilmakehän kosteuden kanssa tekemisiin. Fluorivetyhappo on ilmaa raskaampaa ja painuu maanpinnalle. HF yhdisteen synty akkujen korkeassa lämpötilassa johtuu kennoissa käytettävästä elektrolyyteistä. Lecocq et al. on todennut, että LiFSI elektrolyytti tuottaa huomattavasti vähemmän fluorivetyä kuin LiPF₄ elektrolyytti. HF:n tuotto on täysin riippuvainen kennoissa käytetystä elektrolyytistä.

Henkilöturvallisuuden näkökulmasta työntekijöiden turvallisuus on aina vaarassa, kun maanalla syttyy tulipalo oli kyseessä kumpi tahansa voimanlähteistä. Molemmista syntyy myrkyllisiä kemikaaleja, jotka voivat olla tappavia. Larsson et al. tutkimuksessa saatujen tulosten ekstrapolaation perusteella 49 kWh akuista vapautuisi arviolta noin 1-10 kg HF kaasua. Jos kaasu ajatellaan vaikka 4000 m³ tilaan, olisi pitoisuus noin 300-3000 ppm/m³ joka vastaa 249-2490 mg/m³. Käytännössä tämä tarkoittaisi koko akkupaketin samanaikaista reaktiota, mikä ei käytännössä ole mahdollista toteutua. HF kaasujen vaarallisuuden arviointia palotilanteessa on vaikea tehdä, koska seuraavia HF tuottoon vaikuttavia tekijöitä ei voida arvioida:

- palon eteneminen viereisiin kennoihin
- yhtä aikaa palavien kennojen määrä
- akkujen varaustaso

- HF reagoiti ilmastokosteuden kanssa ja muuttuminen fluorivetyhapoksi

Akkujen turvallisuutta on monessa mielessä vaikea arvioida useiden eri akkutyyppien vuoksi. Myös useita elektrolyyttejä on olemassa ja uusia koko ajan kehitteillä. Fluorivety (HF) on yksi syy sille, että niiden turvallisuutta on ryhdytty parantamaan. Akkukäyttöisten koneiden turvallisuuden arvioinnissa olisikin syytä tutkia aina tapauskohtaisesti, mitä akkua käytetään ja mikä on sen kemiallinen ja elektrolyttinen. Elektrolytti on todettu tutkimuksissa olevan suurin fluorivedyn lähde. Jos fluorivedyn pitoisuus saadaan raja-arvon alapuolelle tai poistettua kokonaan, voitaisiin todeta, että akkukäyttöiset koneet ovat turvallisempia kuin polttomootorikäyttöiset. Nykyisillä akkumarkkinoilla olevilla tuotteilla mahdollisten HF pitoisuuksien vähentäminen palotilanteessa on mahdollista.

Tämän tutkimuksen näkökulmasta ei pystytä toteamaan akkukäyttöisten koneiden olevan sen vaarallisempia kuin polttomootorikäyttöisetkään koneet, mutta eroavaisuuksiakin on. Palotehon osalta voidaan todeta akkupakettien olevan hyvin pieni osa kokonaisen työkoneen palokuormasta. Kohdassa 5.3 on osoitettu akkujen laskennallisen palokuorman olevan noin 4,3 % suhteessa koneen renkaisiin ja kokonaispalotehosta 2,9 %. Lisätutkimuksia tarvitaan, varsinkin fluorivedyn pitoisuuksien osalta niiden vapautuessa rajalliseen tilaan ja sille, miten kauan se pysyy alkuperäisessä muodossaan sekä kuinka hyvin sammutusvesisummutus sitoo fluorivetyä itseensä. Fluorivety on hyvin veteen liukeneva aine ja esimerkiksi kaivosympäristön ilmastokosteus voi olla hyvinkin korkea syvyydestä riippuen. Koska fluorivety sitoutuu veteen, ei sen pysymistä alkuperäisessä muodossa voida arvioida eikä kirjallisuuteen anna tähän vastausta. Myös fluorivedyn muostumiseen vaikuttaa käytetty akkutyyppi, akun lataustaso sekä akuissa käytetty elektrolytti. Näiden eri kombinaatiot ja siihen lisätynä ympäristön kosteus ovat haasteellisia arvioitavaksi. Aiemmin esitetty pitoisuus kuutiometriä kohden koskee tapausta, jolloin koko akkupaketti palaa samanaikaisesti. Mikäli tämä skenaario tapahtuisi, olisi pitoisuuksien vaihteluväli suuri ollen 249...2490 mg/m³. Fluorivedyn lähteitä Truchot et al. mukaan ovat myös muovit, renkaat sekä sähkökaapelit. Taulukossa 14 on esitetty yhteenveto edellä mainittujen materiaalien tuloksista (Truchot, et al., 2016).

Taulukko 124: Eri materiaalien palamisessa syntyviä yhdisteitä (Truchot, et al., 2016).

	Gasoil	Plastics	Tyres	electric cables
Mass of product burn [kg]	131	48	49	36
Emission factors [mg/g] or [g/kg]				
CO ₂	2823	2034	1469	728
CO	31	20	42	9,1
HCl	-	2,2	0,2	2,1
HF	-	0,014	0,003	0,11
NO _x	1,2	5,0	2,8	2,5

Henkilöautoille tehdyissä palokokeissa ei havaittu merkittäviä poikkeamia palamistuotteissa, kun huomioidaan vaarallisimmat yhdisteet. Sen sijana määrissä oli eroja, kuten sivuilla 37 ja 38 olevista taulukoista 10 ja 11 käy ilmi. Poikkeuksellisen suuri ero pitoisuuksissa on HF yhdisteen osalta.

Akkukäyttöisten koneiden paloturvallisuuden näkökulmasta ei ole suurta merkitystä, onko voimanlähteenä akut vai polttoaine. Väite perustuu siihen, että oli kyseessä akku-toiminen tai polttomoottoritoiminen kone, syntyy aina ihmiselle vaarallisia palamisyhdisteitä, jotka voivat olla tappavia. Taulukon 11 autojen polttokokeessa on mitattu hiilimonoksidin (CO) tuoton olevan 18310...22900 mg/kg. Hiilimonoksidin AEGL 3 (kuolettava) raja-arvo 10 minuutin altistumiselle on 2000 mg/m³ (Työterveyslaitos, 2019). Tutkimuksen perusteella Fluorivety on hyvin vaarallinen yhdiste ja tämän vuoksi se aiheuttaa osaltaan riskin koneen kuljettajalle ja lähistöllä oleville. Tämä riski tiedostamalla ja siihen riittävän hyvin varautumalla voidaan kyseinen riski hyväksyä. Kun edellä esitetty riski hallitaan, ei akkukäyttöinen kone ole vaarallisempi kuin polttomoottorikäyttöinen. Fluorivedyn vaarallisuudesta kulkeutumalla ihon kautta elimistöön tarvittaisiin enemmän tutkimustietoa. Tutkimus antaisi paremmin tietoa pitoisuuksista, jotka ovat vaarallisia ihon kautta imeytyneenä elimistölle.

9. LÄHDELUETTELO

Andrews, G. E., Daham, B. & al., M. M. e., 2005. *FTIR Investigations Of Toxic Gases In Air Starved Enclosed Fires*, s.l.: Fire Safety Science.

Battery university, 2019. *Battery university*. [Online]
Available at: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
[Haettu 4 lokakuu 2019].

Battery University, 2019. *Battery University*. [Online]
Available at: https://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented
[Haettu 3 Kesäkuu 2019].

Battery University, 2019. *www.batteryuniversity.com*. [Online]
Available at: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_306_battery_separators
[Haettu 3 kesäkuu 2019].

Benjamin Truchot, F. F. S. C., 2016. *An experimental evaluation of the toxic gas emission in case of vehicle fires*, s.l.: International Symposium on Tunnel Safety and Security.

BestGo, 2019. *BestGo*. [Online]
Available at: <https://www.bestgobattery.com/pouch-cells.html>

Cadex Electronics Inc., 2019. *Battery Univesity*. [Online]
Available at:
https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries
[Haettu 17 kesäkuu 2019].

Chemicalbook Scientific Ltd., 2018. *Chemical book*. [Online]
Available at:
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8380315.htm

Cheong, M. K., Cheong, W. O. & Leong, K. W., 2013. *Heat Release Rates of Heavy Goods Vehicle Fires in Tunnels*, s.l.: Mosen Ltd.

CleanMPG, 2009. *www.cleanmpg.com*. [Online]
Available at: <http://www.cleanmpg.com/community/index.php?threads/24829/>
[Haettu 12 Elokuu 2019].

Consolidated Edison and NYSERDA, 2017. *Consideration for ESS Fire Safety*, s.l.: s.n.

Dräger, 2015. *Application recommendation for masks and filters*, Lubeck: Drägerwerk AG & Co. KGaA.

Eshetu, G. G. ym., 2014. *Journal of Power Sources*, s.l.: ScineceDirect.

Feng, X. ym., 2019. *Influence of aging paths on the thermal runaway features of lithium-ion batteries in accelerating rate calorimetry test*, s.l.: International Journal of Electrochemical Science.

Finegan, D. ym., 2015. *In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway*, Lontoo: Nature Publishing Group.

Gable, C. & S., 2019. *ThoughtCo*. [Online]
Available at: <https://www.thoughtco.com/how-inverters-and-converters-work-85612>
[Haettu 7 Huhtikuu 2019].

Hansen, R., 2015. *STUDY OF HEAT RELEASE RATES OF MINING VEHICLES IN UNDERGROUND HARD ROCK MINES*, s.l.: Mälardalen University Sweden.

Harris, T., 2002. *How Stuff Works*. [Online]
Available at: <https://science.howstuffworks.com/environmental/earth/geophysics/fire1.htm>
[Haettu 28 Toukokuu 2019].

Hart, P., 2016. *Hartwood consulting Pty Ltd*. [Online]
Available at: <http://hartwood.com.au/wp-content/uploads/2016/04/Why-Trucks-Catch-Fire.pdf>
[Haettu 16 kesäkuu 2019].

Helmenstine, A. M., 2019. *ThoughtCo*. [Online]
Available at: www.thoughtco.com/combustion-reactions-604030.
[Haettu 12 Elokuu 2019].

Kong, L., Li, C., Jiang, J. & Pecht, M. G., 2018. *Energies*. [Online]
Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1073/11/9/2191/html>
[Haettu 2019].

Kong, L., Li, C., Jiang, J. & Pecht, M. G., 2018. *Li-ion Battery Fire Hazards and Safety Strategies*, s.l.: MDPI.

Lamb, J., Orendoff, C. J., Steele, L. A. M. & Spangler, S. W., 2014. *Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries*, s.l.: Journal of power sources.

Lam, C., MacNeil, D., Ryan Kroeker, G. L. & Lalime, C., 2016. *Full-Scale Fire Testing of Electric and Internal Combustion Engine Vehicles*. Ontario, s.n.

Larsson, F., Andersson, P., Blomqvist, P. & Mellander, B.-E., 2017. *Toxic fluoride gas emission from lithium-ion battery fires*, s.l.: Scientific reports 7.

Larsson, F., Andersson, P. & Mellander, B.-E., 2014. *Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles*. Saksa, Fires in Vehicles.

Lecocq, A., Bertana, M., Truchot, B. & MArlair, G., 2012. *Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle*, s.l.: HAL.

Lecocq, A. ym., 2016. *Scenario-based prediction of Li-ion batteries fire-induced toxicity*, s.l.: Elsevier.

Leng, F., Tan, C. M. & Pecht, M., 2015. *Effect of Temperature on the Aging rate of Li Ion Battery Operating above Room Temperature*, s.l.: Researchgate.

Liao, Z. ym., 2019. *A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries*, s.l.: ScienceDirect.

Long, T., Blum, A. F., Bress, T. J. & Cotts, B. R., 2013. *Best Practices for Emergency Response to Incidents Involving Electric Vehicles Battery Hazards: A Report on Full-Scale Testing Results*, s.l.: The Fire Protection Research Foundation.

Markgraf, B., 2018. *www.sciencing.com*. [Online]
Available at: <https://sciencing.com/what-is-a-combustion-reaction-13712162.html>
[Haettu 12 Elokuu 2019].

MindTouch, 2019. *Chemistry LibreTexts*. [Online]
Available at:
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_\(Roberts_and_Caserio\)/04._Alkanes/4.3%3A_Combustion_Heats_of_Reaction._Bond_Energies](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_(Roberts_and_Caserio)/04._Alkanes/4.3%3A_Combustion_Heats_of_Reaction._Bond_Energies)
[Haettu 19 Kesäkuu 2019].

MOTIVA, 2019. *Motiva*. [Online]
Available at:
[https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava liikenne ja liikkuminen/nain liikut viisaasti/valitse auto viisaasti/ajoneuvotekniikka/akut](https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava_liikenne_ja_liikkuminen/nain_liikut_viisaasti/valitse_auto_viisaasti/ajoneuvotekniikka/akut)
[Haettu 1 lokakuu 2019].

National Candel Association, 2019. *NCA*. [Online]
Available at: candles.org/candle-science/
[Haettu 28 Toukokuu 2019].

National Center for Biotechnology Information, 2019. *NCBI*. [Online]
Available at: [Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals: Volume 2](#)
[Haettu 10 kesäkuu 2019].

National Center for Biotechnology Information, 2019. *PubChem Database*. [Online]
Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pentafluorophosphorane#section=Isolation-and-Evacuation>

National Institute of Standards and Technology, 2019. *NIST*. [Online]
Available at: <https://www.nist.gov/el/fire-research-division-73300/firegov-fire-service/fire-dynamics>
[Haettu 30 Toukokuu 2019].

National research council of the national academies, 2004. *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals*, Washington: The National Academies Press.

Niland, K., 2017. *RightingInjustice*. [Online]
Available at: <http://www.rightinginjustice.com/news/2017/02/06/lithium-ion-battery-car-fires-pose-a-new-challenge-for-firefighters/>
[Haettu 27 Toukokuu 2019].

Nuclear power, 2017. *Nuclearpower.net*. [Online]
Available at: <https://www.nuclear-power.net/laws-of-conservation/law-of-conservation-of-matter/>
[Haettu 12 Elokuu 2019].

PubChem, 2019. *PubChem*. [Online]
 Available at: <https://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrofluoric-acid#section=DOT-Emergency-Guidelines>
 [Haettu 12 lokakuu 2019].

Raj, A., 2018. *Circuit Digest*. [Online]
 Available at: <https://circuitdigest.com/article/an-overview-of-li-ion-batteries>
 [Haettu 8 5 2019].

Raj, A., 2018. *CircuitDigest*. [Online]
 Available at: <https://circuitdigest.com/article/an-engineers-introduction-to-electric-vehicles>
 [Haettu 7 huhtikuu 2019].

Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W. & Aroua, M. K., 2016. *A review on pyrolysis of plastic wastes*, s.l.: Science direct.

Solvay, 2019. *Solvay*. [Online]
 Available at: <https://www.solvay.com>
 [Haettu 12 lokakuu 2019].

Sturk, D., Hoffmann, L. & Tidblad, A. A., 2015. *Fire tests on E-vehicle battery cells and packs*, s.l.: Traffic injury prevention.

The Engineering ToolBox, 2019. *The Engineering Toolbox*. [Online]
 Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html
 [Haettu 4 kesäkuu 2019].

The National Academy of Sciences, 2004. *NCBI*. [Online]
 Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK207733/>
 [Haettu 16 Joulukuu 2019].

Truchot, B., Fouillen, F. & Collet, S., 2016. *An experimental evaluation of the toxic gas emission in case of vehicle fires*, s.l.: International Symposium on tunnel safety and security.

Truchot, B., Fouillen, F. & Collet, S., 2016. *An experimental evaluation of the toxic gas emission in case of vehicle fires*. [Online]
Available at: <https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-01863930/document>
[Haettu 30 lokakuu 2019].

Työterveyslaitos, 2019. *OVA-ohje: Fluorivety ja fluorivetyhappo*. s.l.:Työterveyslaitos.
Työterveyslaitos, 2019. *OVA-ohje: hiilimonoksidi*. [Online]
Available at: <https://www.ttl.fi/ova/hiilimono.html>
[Haettu 19 joulukuu 2019].

Työterveyslaitos, 2019. *OVA-ohjeet*. [Online]
Available at: <https://www.ttl.fi/ova/kaliumsy.html>

United States Environmental Protection Agency, 2019. *EPA*. [Online]
Available at: <https://www.epa.gov/aegl/hydrogen-cyanide-results-aegl-program>

Wang, Q. & Sun, J., 2019. *A review of lithium ion battery failure mechanism and fire prevention strategies*, s.l.: ScienceDirect.

Warner, J. T., 2019. *Lithium-ion Battery Chemistries*, s.l.: ScienceDirect.

Venugopal, G., Moore, J., Howard, J. & Pandalwar, S., 1998. *Characterization of microporus separators for lithium-ion batteries*, s.l.: ScienceDirect.

World nuclear association , 2018. *World nuclear association*. [Online]
Available at: <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>
[Haettu 6 lokakuu 2019].